

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Marko Ivanišević

Zagreb, 2011

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Voditelji rada:
Prof.dr.sc. Đurđica Španiček
Mr.sc. Gordana Barić

Marko Ivanišević

Zagreb, 2011



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marko Ivanišević**

Mat. br.: 0035150930

Naslov: **TRENDOVI RAZVOJA INDUSTRIJE POLIMERA U REPUBLICI
HRVATSKOJ**

Opis zadatka:

Polimeri predstavljaju, usprkos globalne krize, jednu od najbrže rastućih industrija s godišnjim rastom do 2008. od oko 9% godišnje. Stanje polimerstva u Hrvatskoj je, međutim, prvenstveno iz razloga pretvorbe, ali i kašnjenja u tehničkim rješenjima, nedovoljnog praćenja razvoja i neodgovarajućoj opremi za proizvodnju a posebice za preradu, više nego loše.

U cilju sagledavanja problema polimerstva u Hrvatskoj u radu napraviti sljedeće:

- prikazati pregled najraširenijih polimernih materijala u svijetu i kod nas
- navesti i opisati preradbene postupke za navedene materijale
- navesti korištene postupke i stanje opreme u hrvatskoj plastičarskoj i gumarskoj industriji
- naznačiti trendove razvoja u svijetu i kod nas

U radu navesti literaturu, uključujući i elektroničke izvore, te pomoć pri izradi.

Zadatak zadan:

11. ožujka 2010.

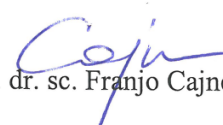
Rok predaje rada:

Ožujak 2011.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Đurđica Španiček


Prof. dr. sc. Franjo Cajner


Mr.sc. Gordana Barić

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu prikazano je stanje polimerstva s tehničkoga i gospodarskoga aspekta. U prvom dijelu rada načinjen je pregled polimernih materijala, navedeni su i opisani postojeći preradbeni postupci, te su naznačeni trendovi razvoja materijala, poboljšanja njihovih svojstava, novih područja primjene te trendovi razvoja preradbenih postupaka, strojeva i prateće opreme. Nadalje, prikazano je trenutno stanje svjetske, europske, te hrvatske plastičarske i gumarske industrije.

U drugom dijelu rada obrađeni su podaci dobiveni provedenim istraživanjem. U svrhu istraživanja korišten je upitnik koji je poslan na e-adrese tvrtki, a kojim su prikupljani podaci o broju zaposlenih, ukupnom prihodu, postotnom udjelu izvoza, prerađivanim materijalima, najčešće korištenim preradbenim postupcima, finalnim proizvodima, investicijama u opremu, o certificiranju prema ISO normama, posjedovanju opreme za oporabu i sl. Istraživanje je obuhvatilo tvrtke na području Republike Hrvatske čija je djelatnost proizvodnja proizvoda od plastike i gume. Na taj je način, iako samo djelomice, zbog slabog odziva tvrtki, dobivena slika o stanju hrvatske plastičarske industrije.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. POLIMERNI MATERIJALI	2
2.1. Povijesni razvoj polimera	2
2.2. Dodaci polimerima	3
2.3. Plastomeri	4
2.3.1. Polietilen (PE)	5
2.3.2. Polipropilen (PP)	6
2.3.3. Poli(vinil-klorid) (PVC)	7
2.3.4. Polistiren (PS)	8
2.3.5. Poli(etil-tereftalat) (PET)	9
2.3.6. Konstrukcijski plastomeri	10
2.4. Duromeri	12
2.4.1. Fenol formaldehidi	13
2.4.2. Nezasićeni poliesteri	14
2.4.3. Epoksidne smole	14
2.4.4. Uretani i uree	14
2.5. Elastomeri	15
2.6. Elastoplastomeri (TPE)	16
3. TRENDIVI RAZVOJA MATERIJALA	17
3.1. Polietileni	17
3.2. Polipropilen	20
3.3. Poli(vinil-klorid)	23
3.4. Polistiren	25
3.5. Poli(etilen-tereftalat)	27
3.6. Poliamidi	29
3.7. Polioksimetilen	31
3.8. Polikarbonati	33
3.9. Ostali trendovi pri razvoju polimernih materijala	34
4. POSTUPCI PRERADE POLIMERA	36
4.1. Postupci praoblikovanja	36
4.1.1. Ekstrudiranje	36
4.1.2. Kalandriranje	37
4.1.3. Kontinuirano prevlačenje	38
4.1.4. Lijevanje	39
4.1.5. Srašćivanje u kalupu	39
4.1.6. Prešanje	40
4.2. Postupci preoblikovanja	42
4.2.1. Oblikovanje	42
4.2.2. Puhanje šupljih tijela	43
4.2.3. Izvlačenje	44
4.2.4. Stezanje	44
4.3. Proizvodnja šupljikavih polimernih tvorevina	45

4.4. Proizvodnja polimernih kompozitnih tvorevina	47
4.4.1. <i>Dodirni (ručni) postupak laminiranja</i>	47
4.4.2. <i>Namotavanje</i>	48
4.4.3. <i>Pultrudiranje</i>	49
5. TRENDovi U RAZVOJU POSTUPAKA I OPREME	50
6. SVJETSKA PLASTIČARSKA I GUMARSKA INDUSTRIJA	53
7. EUROPSKA PLASTIČARSKA I GUMARSKA INDUSTRIJA	58
8. STANJE HRVATSKE PLASTIČARSKE I GUMARSKE INDUSTRIJE (2007. - 2009.)	63
8.1. Uvod	63
8.2. Upitnik	65
8.3. Rezultati ispitivanja	66
8.3.1. <i>Broj zaposlenih</i>	66
8.3.2. <i>Ukupan prihod tvrtki</i>	67
8.3.3. <i>Postotni udio izvoza</i>	68
8.3.4. <i>Prosječno utrošene količine polimernih materijala</i>	69
8.3.5. <i>Najčešći korišteni postupci prerade te proizvodi od pojedinih polimernih materijala</i>	70
8.3.6. <i>Ukupne investicije u opremu</i>	82
8.3.7. <i>Certificiranje prema ISO normi</i>	84
8.3.8. <i>Oprema za uporabu</i>	84
9. ZAKLJUČAK	85
10. LITERATURA	87

POPIS SLIKA:

Slika 2.1. Formula polietilena

Slika 2.2. Prikaz lanca polipropilena (PP)

Slika 2.3. 3D prikaz lanca PVC-a

Slika 2.4. Formula polistirena

Slika 2.5. Kemijska struktura poli(etilen-tereftalata)

Slika 3.1. Čepovi za napitke od višemodalnog PE-HD-a (*Borealis*)

Slika 3.2. Bimodalni PE je ekstrudiran i koristi se za srednje-naponske kabele

Slika 3.3. Novi metalocenski PE-LLD za rastezljive filmove

Slika 3.4. Otvarač tvrtke *Vandborg* izrađen od PP-a

Slika 3.5. Posuda za sol i papar proizvedena od PP-a

Slika 3.6. Nosač zadnjih sjedala *BMW*-a od PP

Slika 3.7. PP za vrata *Eurocargo* kamiona

Slika 3.8. Ampule od PP

Slika 3.9. Ambalaža od ekstrudirane PP pjene

Slika 3.10. Stroj za proizvodnju PVC-O cijevi

Slika 3.11. PS-E blokovi laminirani filmom od PVC-a

Slika 3.12. Boca za mlijeko od PS-a sa naljepnicom od SBS-a

Slika 3.13. Učinkovita gradnja s blokovima od PS-E-a

Slika 3.14. Nove palete za transport tereta od PS-E-a

Slika 3.15. Najlakša plastična boca za vruće punjenje mase 28 g

Slika 3.16. Najlakša PET boca mase 12 g

Slika 3.17. Usisna grana zraka izrađena od PPA za *Lotus*

Slika 3.18. Kontrola mjenjača s dvije spojke (*Continental*) izrađen od PA6

Slika 3.19. Kućište za filter goriva (*Audi*) od POM s ugljikovim nanocjevčicama (*BASF*)

Slika 3.20. Kvaka vrata nove *Honde Civic* (POM s metalnim efektom)

Slika 3.21. Primjer dvokomponentnog zupčanika izrađenog od POM-a

Slika 3.22. Višepanelni transparentni krov proizveden od PC-a

Slika 3.23. Biorazgradljivi SMP konac

Slika 4.1. Presjek jednopusnog ekstrudera

Slika 4.2. Poredak i broj valjaka u kalandru

Slika 4.3. Nanošenje polimera na podlogu ekstrudiranjem

Slika 4.4. Prikaz izravnog prešanja

Slika 4.5. Prikaz neposrednog prešanja

Slika 4.6. Prikaz injekcijskog prešanja

Slika 4.7. Postupak injekcijskog puhanja

Slika 4.8. Injekcijsko prešanje pjenastih tvorevina

Slika 4.9. Pultrudiranje: 1 - stakleno vlakno, 2 - alat za oblikovanje sa smolom, 3 - jedinica za povlačenje, 4 – pila

Slika 5.1. Simulacija procesa injekcijskog prešanja potpomognutog plinom (e. *gas assisted injection moulding, GAIM*)

Slika 5.2. Senzori za precizno mjerenje višeslojnih filmova

Slika 6.1. Usporedba kretanja svjetske proizvodnje plastike i čelika u razdoblju od 1950. do 2009. godine.

Slika 6.2. Predviđanje udjela potrošnje pojedinih vrsta plastičnih materijala u svijetu u 2010. godini (ukupno 238 milijuna tona)

Slika 6.3. Potrošnja plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini (ukupno 230 milijuna tona)

Slika 6.4. Predviđanje potrošnje plastičnih materijala po stanovniku za 2015. godinu

Slika 7.1. Kretanje potrošnje pojedinih širokoprimjenjivih plastomera u Europi u razdoblju 2007. - 2009.

Slika 7.2. Područja primjene plastičnih materijala u Europi u 2009. godini

Slika 7.3. Europske plastičarske tvrtke prema preradbenim postupcima

Slika 7.4. Količina plastomera prerađenih pojedinim postupkom u Europi u 2009.

Slika 8.1. Kretanje ukupnoga prihoda u području proizvodnje plastičnih i gumenih proizvoda u razdoblju 2007. - 2009. u milijunima HRK.

Slika 8.2. Kretanje ukupnih količina proizvedenih polimernih materijala u Hrvatskoj u razdoblju 2007. - 2009. godine.

Slika 8.3. Područja primjene plastičnih proizvoda proizvedenih u Hrvatskoj u 2009.

Slika 8.4. Rezultat odziva na upitnik

Slika 8.5. Udio tvrtki po broju zaposlenih

Slika 8.6. Postotni prosječni udio izvoza u zadnje 3 godine

Slika 8.7. Najčešći korišteni postupci prerade PE-HD-a

Slika 8.8. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-HD-a

Slika 8.9. Najčešći korišteni postupci prerade PE-LD-a

Slika 8.10. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-LD-a

Slika 8.11. Najčešći korišteni postupci prerade PE-LLD-a

Slika 8.12. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-LLD-a

Slika 8.13. Najčešći korišteni postupci prerade PS-E-a

Slika 8.14. Najčešći proizvodi izrađeni od PS-E-a

Slika 8.15. Najčešći korišteni postupci prerade PS-HI-a

Slika 8.16. Najčešći proizvodi izrađeni od PS-HI-a

Slika 8.17. Najčešći korišteni postupci prerade PP-a

Slika 8.18. Najčešći proizvodi izrađeni od PP-a

Slika 8.19. Najčešći korišteni postupci prerade PET-a

Slika 8.20. Najčešći proizvodi izrađeni od PET-a

Slika 8.21. Najčešći korišteni postupci prerade PVC-a

Slika 8.22. Najčešći proizvodi izrađeni od PVC-a

Slika 8.23. Najčešći korišteni postupci prerade duromera

Slika 8.24. Najčešći proizvodi izrađeni od duromera

Slika 8.25. Najčešći korišteni postupci prerade prirodnog kaučuka

Slika 8.26. Najčešći proizvodi izrađeni od prirodnog kaučuka

Slika 8.27. Najčešći korišteni postupci prerade sintetskog kaučuka

Slika 8.28. Najčešći proizvodi izrađeni od sintetskog kaučuka

Slika 8.29. Najčešći korišteni postupci prerade kompozitnih materijala

Slika 8.30. Najčešći proizvodi izrađeni od kompozitnih materijala

Slika 8.31. Udio nabavljene nove opreme po postupcima

Slika 8.32. Udio nabavljene rabljene opreme po postupcima

Slika 8.33. Posjedovanje ISO normi

Slika 8.34. Udio tvrtki u posjedovanju opreme za uporabu

POPIS TABLICA:

Tablica 6.1. Predviđanje potrošnje pojedinih vrsta plastičnih materijala u svijetu za 2010. i 2015. godinu

Tablica 6.2. Potrošene količine plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini te predviđanje za 2010. i 2015. godinu

Tablica 8.1. Udio tvrtki po broju zaposlenih u posljednje 3 godine (2007. – 2009.)

Tablica 8.2. Ukupan prihod ispitivanih tvrtki u posljednje tri godine razvrstane po razredima

Tablica 8.3. Postotni udio izvoza u zadnje 3 godine

Tablica 8.4. Ukupne količine prerađenog materijala u tonama po vrstama i godinama u tvrtkama koje su odgovorile na upitnik

Tablica 8.5. Ukupna nabavljena nova oprema (vrijednost u kunama)

Tablica 8.6. Ukupna nabavljena rabljena oprema (vrijednost u kunama)

Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad izradio samostalno, znanjem stečenim na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu uz pomoć prof.dr.sc. Đurđice Španiček te mr.sc. Gordane Barić kojima se ovim putem zahvaljujem, te literaturom navedenom u popisu.

Takoder zahvalu upućujem svim profesorima, kolegama i prijateljima na višegodišnjoj potpori tijekom studija.

Student:

Marko Ivanišević

U Zagrebu, veljača 2011.

1. UVOD

Polimerni su materijali već više od sto godina nezaobilazni u gotovo svakom segmentu praktične primjene materijala. U ovom će se radu načiniti pregled postojećih polimernih materijala, preradbenih postupaka te strojeva i prateće opreme te naznačiti trendovi razvoja materijala, poboljšanja njihovih svojstava, novih područja primjene te razvoja strojeva i prateće opreme.

Razvoj novih materijala obuhvaća inovacije te uključuje veliki broj stručnjaka s područja kemije, fizike, matematike i biologije. Njihov cilj je pronalazak materijala boljih mehaničkih svojstava, boljih preradbenih svojstava, duljega vijeka trajanja proizvoda za koje su korišteni i manjega utjecaja na okoliš.

U radu će biti prikazani trendovi razvoja novih te poboljšanja postojećih preradbenih postupaka, te inovacije i trendovi kod proizvodnje strojeva za preradbu polimera i prateće opreme kod kojih je cilj konstantno povećanje kvalitete proizvodnje, proizvodnja tzv. *zelenih* strojeva koji koriste znatno manje energije, te manje opterećuju okoliš.

2. POLIMERNI MATERIJALI

Polimerima se nazivaju sve prirodne i sintetske tvari i materijali kojih je osnovni sastojak sustav makromolekula (polimerne molekule). Naziv polimer dolazi od grčke riječi *poli* = mnogo i *meros* = čestica.¹

Polimere je moguće podijeliti temeljem različitih kriterija. Prema postanku polimeri mogu biti prirodni (biopolimeri) ili sintetski (umjetni), a po kemijskom sastavu organski i anorganski.¹

Polimerni materijal se sastoji od polimerne osnove *polimerizata* i potrebnih dodataka koji poboljšavaju preradbena svojstva polimera i uporabna svojstva polimernog materijala.¹

Prema jednoj proširenoj podjeli, koja se temelji na njihovom ponašanju pri povišenim temperaturama polimerni materijali mogu biti **plastomeri**, **elastomeri** i **duromeri**. Posebna skupina materijala su **elastoplastomeri**.¹

2.1. Povijesni razvoj polimera²

Jedan od najranijih važnih radova u znanosti polimera jest onaj koji je napravio Henri Braconnot 1811. godine koji je u svom radu napravio derivat celuloznih spojeva. Razvoj procesa vulkaniziranja kasnije, u devetnaestom stoljeću, poboljšao je trajnost gume koja je nastala od prirodnog kaučuka, označavajući prvi popularizirani polu-sintetski polimer.

Godine 1845. njemački kemičar Cristian Schonbein razvija nitrat celuloze iz mješavine pamuka, dušične kiseline i sumporne kiseline i tako dobiva vrlo vrijednu sirovinu, nitrocelulozu koja je primarno služila u proizvodnji eksploziva. Englez Alexander Parkes je 1855. godine razvio oblik celuloznog nitrata, umjetnu smolu načinjenu smješavanjem nitroceluloze i kamfora te je nazvao parkezin. Iz tog materijala, Parkes je proizvodio dugmad, olovke, medaljone i češljeve.

Godine 1907. Leo Baekeland stvorio prvu potpuno sintetski polimer, bakelit, reakcijom fenola i formaldehida koji je javno predstavljen 1909. godine. Unatoč značajnom napretku u sintezi i karakterizaciji polimera, pravilno razumijevanje molekularne strukture polimera se nije razotkrilo sve do 1920. Međutim, D. Stoiljković je ustvrdio da je već u 18. stoljeću glasoviti hrvatski filozof i prirodosnanstvenik R. Bošković predvidio postojanje makromolekula.¹Prije

toga, znanstvenici su vjerovali da su polimeri nakupine malih molekula (koloidi), bez određene molekularne težine, koje se drže na okupu uz pomoć nepoznate sile, koncept poznat kao agregatna teorija.

Godine 1922. Hermann Staudinger je predložio teoriju po kojoj se polimer sastoji od dugih lanaca atoma koji su zajedno povezani kovalentnim vezama, pojam koji nije naišao na šire prihvatanje više od desetljeća, a za kojeg je Staudinger konačno dobio Nobelovu nagradu. Rad Wallace Carothersa 1920.-ih je također pokazao da se polimeri mogu sintetizirati racionalno iz njihovih konstitutivnih monomera.²

Važan doprinos znanosti o sintetskim polimerima dali su talijanski kemičar Giulio Natta i njemački kemičar Karl Ziegler, koji su dobili Nobelovu nagradu za kemiju u 1963. godine za razvoj Ziegler-Natta katalizatora.

Nobelovu nagradu za kemiju 1974. godine je dobio Paul Flory, čiji je rad na polimerima uključivao kinetiku stupnjevite reakcije polimerizacije i lančane reakcije polimerizacije.

2.2. Dodaci polimerima³

Dodaci se mogu razvrstati u nekoliko skupina kao što su dodaci za preradu, modifikatori mehaničkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava, modifikatori optičkih svojstava, dodaci za povećanje trajnosti te ostali dodaci. Inertni dodaci se dodaju u većoj količini, s ciljem da se smanji cijena gotovih proizvoda. Najčešći dodaci u toku prerade su slijedeći:

Omekšavala snizuju temperaturu staklišta i time olakšavaju preradu polimera. Druga vrsta omekšavala su oni koji povećavaju rastezljivost, savitljivost i žilavost.

Stabilizatori produžavaju vijek trajanja gotovog proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju toplinski stabilizatori i svjetlosni stabilizatori, koji povećavaju toplinsku stabilnost, odnosno otpornost prema djelovanju svjetlosti, posebno ultraljubičastih zraka.

Antioksidansi se dodaju radi usporavanja procesa razgradnje oksidacijom. Oksidacijom se smanjuje masa polimera i pogoršavaju fizikalna i kemijska svojstva polimernih materijala.

Dodaci za sprečavanje gorenja. Dodaci koji sprečavaju proces izgaranja najčešće su aluminijev oksid i silicijev dioksid. Spojevi halogenih elemenata (klor, brom, jod) stvaraju zaštitni sloj na površini gotovog proizvoda izloženog plamenu.

Antistatici sprečavaju nabijanje površine polimera statičkim elektricitetom.

Pjenila stvaraju veliku količinu zatvorenih ili otvorenih pora i mjehurića u polimernom materijalu.

Pigmenti i bojila daju boju gotovom proizvodu. Mogu biti organskog ili anorganskog porijekla.

Punila su inertni dodaci u obliku praha ili kratkih vlakana koji se dodaju polimerima u količini do 25 % ukupnog volumena.

Ojačala u obliku vlakana ugrađuju se u polimernu osnovu u količini 50 - 80 % ukupnog volumena i bitno poboljšavaju mehaničke karakteristike proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju staklena i ugljična vlakna.

2.3. Plastomeri ¹

Plastomerni materijali, odnosno plastomeri (termoplasti) su polimeri linearnih i granatih makromolekula koje su međusobno povezane isključivo sekundarnim vezama. Taljivi su i topljivi. Zagrijavanjem plastomera dolazi do popuštanja sekundarnih veza te se makromolekule slobodno gibaju i polimer postupno prelazi u taljevinu. Odvođenjem topline dolazi do suprotnog procesa, sekundarne veze se ponovno uspostavljaju i polimer prelazi u čvrsto stanje. Obzirom na karakter sekundarnih veza se ciklus omekšavanja i očvršćivanja može stalno ponavljati. Stoga je plastomere moguće materijalno i to mehanički oporabiti, dakle reciklirati.

Plastomeri su prema potrošnji najproširenija skupina polimernih materijala, a po stupnju uređenosti strukture mogu biti amorfni i kristalasti.

Gotovo polovica komercijalno upotrebljivih plastomera po svojim obilježjima makromolekularne strukture svrstavaju se u amorfne plastomere. Amorfni plastomeri su uglavnom prozirni, krhki i slabije kemijske postojanosti.

Kristalasti plastomeri osim kristalne sadrže i amorfnu strukturu. Odatle im naziv koji označuje da su materijali nalik kristalnim, a udio kristalne faze izražava se stupnjem kristalnosti, koji izravno utječe na preradbena i uporabna svojstva. Viši stupanj kristalnosti povisuje gustoću, tvrdoću, krutost i postojanost prema otapalima. Veći udio amorfne faze poboljšava fleksibilnost i preradljivost. Gotovo 70 % ukupne proizvodnje plastomera čine tzv. širokoprimjenjivi plastomeri, a to su polietileni, polipropilen, poli(vinil-klorid), polistiren i u novije vrijeme poli(etilen-tereftalat).

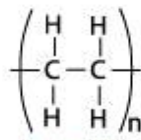
2.3.1. Polietilen (PE)

Polietilen (PE) je kristalasti plastomer koji se industrijski proizvodi polimerizacijom etena (etilena). Niski stupanj kristalnosti rezultira niskom gustoćom (PE-LD, 0,910 - 0,925 g/cm³), a visoki stupanj visokom gustoćom (PE-HD, 0,941 - 0,965 g/cm³). Osim toga, ovisno o gustoći razlikuju se polietilen srednje gustoće (PE-MD), polietilen vrlo visoke molekularne mase (PE-UHMW) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD).¹

S porastom gustoće povećava se talište i većina mehaničkih svojstava, među njima tvrdoća, rastezna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju, krutost, a također i kemijska postojanost. Osim toga, smanjuje se propusnost kapljevina i plinova. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost, žilavost i postojanost prema nastajanju napuklina uslijed naprežanja. Prosječna molekularna masa polietilena vrlo je važna njegova značajka, posebno što o njoj ovisi sposobnost preradbe. Polietileni niske molekularne mase odlikuju se visokom tecivošću i takvi su tipovi pogodni za preradu injekcijskim prešanjem. Tipovi polietilena visoke molekularne mase odlikuju se niskom tecivošću te su pogodni za preradu ekstrudiranjem i toplim oblikovanjem.⁴

Polietilen je podložan procesima degradacije kada je izložen ultraljubičastom zračenju, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji. Da bi se to izbjeglo dodaju se posebne vrste čađe (do 2 %) za usporavanje fotooksidacije, a prozirnim materijalima se dodaju dodaci za sprječavanje starenja uslijed UV- zračenja.⁴

Sve vrste polietilena karakterizira niska cijena, dobra postojanost na kemikalije, dobra električna svojstva, jednostavnost preradbe i odlična mehanička svojstva u području nižih temperatura. Slika 2.1 prikazuje formulu polietilena.¹



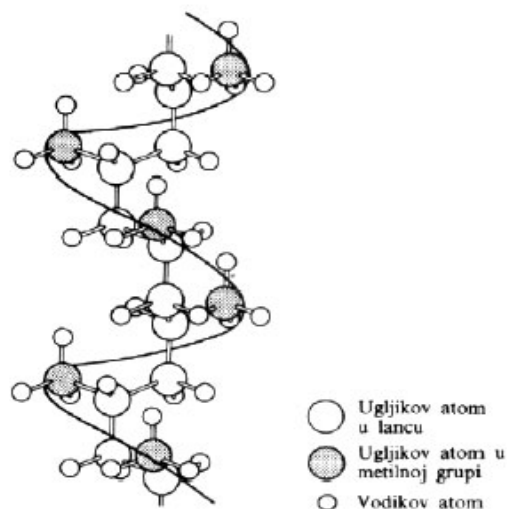
Slika 2.1. Formula polietilena⁵

2.3.2. Polipropilen (PP)⁴

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula i ima kemijsku formulu $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$. Raspored metilnih skupina u lancu je pravilan, tj. one se uvijek nalaze na drugom ugljikovom atomu. Zahvaljujući toj pravilnosti lanci makromolekula tvore spiralnu strukturu u obliku zavojnice (slika 2.2), a takva struktura pogoduje kristalizaciji što je preduvjet dobrim svojstvima polipropilena. Obzirom na položaj metilne skupine u odnosu na ravninu osnovnog lanca moguće su tri konfiguracije: izotaktna, sindiotaktna i ataktna. Kod izotaktne konfiguracije isti je sterički položaj supstituenata, kod sindiotaktne je naizmjenično suprotan položaj, a kod ataktne konfiguracije supstituenti su nepravilno raspoređeni.

Polipropilen je jedan od najlakših polimernih materijala, gustoća mu je (0,9 - 0,91 g/cm³). Visoko talište mu omogućuje upotrebu u širokom temperaturnom području. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom stabilizatora. Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena niske gustoće (PE-LD). Međutim, polipropilen ima veću tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz jednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak mu je mala udarna žilavost, posebno pri temperaturama nižim od sobne.

Zahvaljujući prihvatljivoj tržišnoj cijeni, uravnoteženim svojstvima, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće primjene polipropilen ima vrlo široko područje primjene. Koristi se za konstrukcijske elemente aparata i uređaja, dijelove namještaja, unutrašnjost automobila, za izradu cijevi za transport različitih tekućina i plinova. Zbog visoke čvrstoće, optičkih svojstava i otpornosti na masnoću i vlagu koristi se još i za izradu folija.

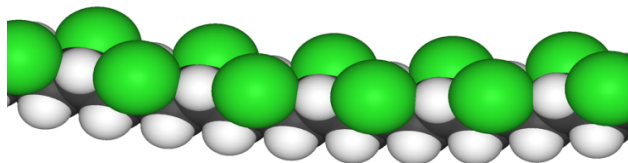


Slika 2.2. Prikaz lanca polipropilena (PP)⁶

2.3.3. Poli(vinil-klorid) (PVC)¹

Poli(vinil-klorid) naziv je za skupinu plastomera koji sadržavaju makromolekule s ponavljajućim $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ jedinicama (slika 2.3). U svom čistom obliku PVC je krut i krhak, ali se njegova svojstva mogu lagano modificirati. Poznato je više od stotinu vrsta plastomera na osnovi vinil-klorida. Razlikuju se po postupcima dobivanja, vrsti i količini omekšavala, sadržaju komonomera ili drugih polimera. Njihova se fizička svojstva tako mijenjaju od savitljivog, elastomernog do žilavog ili krutog materijala.

Poznata su dva osnovna tipa PVC-a: omekšani i neomekšani. Neomekšani PVC je tvrd, žilav, proziran i teško prerađljiv materijal, ali zato vrlo postojan na utjecaj atmosferlija, vlage i kemikalija, a ima i odlična električna svojstva i slabo gori. Drugi, omekšani PVC, sadrži 20 - 30 % omekšavala, najčešće teško hlapivih organskih otapala, lagano se prerađuje, ali je slabijih mehaničkih svojstava i manje je postojan prema utjecaju topline i atmosferlija.

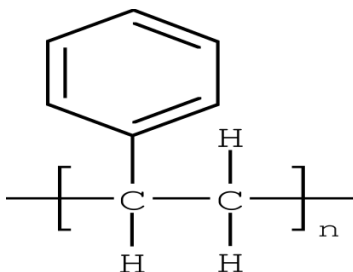


Slika 2.3. 3D prikaz lanca PVC-a⁷

Poli(vinil-klorid) ne kristalizira u običajenom smislu. Za njegovu preradu potrebna je temperatura koja je dosta iznad relativno niskog staklišta (140 – 190 °C), a staklište je na 70 °C. PVC se najčešće upotrebljava za proizvodnju: okvira prozora, boca, zaštitnih panela u kućanstvu, različitih cijevi, obloga za žice i kabele.

2.3.4. Polistiren (PS)¹

Polistiren je amorfni plastomer. Njegovo nisko staklište čini ga materijalom niske toplinske postojanosti. PS je plastomer koji se zagrijavanjem tali, a hlađenjem skrutne bez promjene kemijskog sastava. Ima dobra svojstva, lako se prerađuje i relativno je niske cijene. Čisti PS je vrlo krhak. Tipični primjeri njegove primjene su: jednokratni pribor za jelo, zaštitna pakovanja, prozirni spremnici, itd. Upotrebljava se i u pjenećem obliku te služi za izradbu pjenaste ambalaže i izolacijskih ploča. Stirenski polimeri pokrivaju široko područje opće masovne primjene. Polistiren opće namjene i polistiren visoke udarne žilavosti predstavljaju petu po veličini skupina polimera. Stiren-butadien-blok kopolimer SBS se koristi tamo gdje se zahtijeva visoka transparentnost i žilavost. Slika 2.4 prikazuje formulu polistirena.

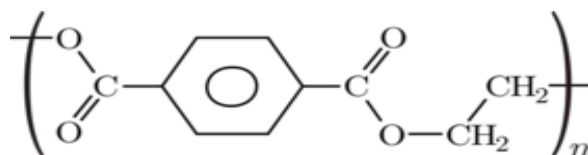


Slika 2.4. Formula polistirena⁸

2.3.5. Poli(etilen-tereftalat) (PET)⁹

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je plastomer iz skupine poliestera koji se najčešće rabi za obradu sintetičkih vlakana. Njegova čvrstoća, temperaturna postojanost i otpornost trošenju učinili su ga idealnom zamjenom ili dodatkom prirodnim vlaknima kao što su svila, pamuk i vuna.

Poli(etilen-tereftalat), PET, čija je struktura prikazana na slici 2.5, polimerni je materijal iz skupine poliestera razvijen u SAD-u još 1941. godine. Početkom pedesetih godina prošloga stoljeća počeo se koristiti kao osnova za vrlo kvalitetna umjetna vlakna u tekstilnoj industriji, a sedamdesetih godina počela je njegova primjena za izradu spremnika pića, hrane i ostalih tekućina.



Slika 2.5. Kemijska struktura poli(etilen-tereftalata)⁹

PET može biti djelomično savitljiv i nesavitljiv ovisno o njegovoj debljini, a vrlo je lagan. On je nelomljiv, žilav materijal, otporan na mehanička opterećenja, bez mirisa, neutralan glede utjecaja na okus (miris), postojan na djelovanje većine kemikalija. PET je površinski čvrst materijal, postojan trošenju. Zbog svojeg nepropusnog barijernog sloja ima dobra nepropusna svojstva za plinove, vlagu i otapala. Ima dobra barijerna svojstva za alkoholna pića ali je tada nužna dodatna obrada te barijere. Prirodno je bezbojan i visoko transparentan.

Ovaj polimer konstrukcijskih svojstava se može prerađivati postupcima ekstrudiranja, puhanja i injekcijskog prešanja. Njegova primjena je najčešća za izratke visokih mehaničkih i termičkih svojstava, koji se prerađuju injekcijskim prešanjem. Širok raspon uporabe PET-a moguć je radi njegovih raznih svojstava te se glavna uporaba odnosi se na boce za gazirana pića s obzirom na odlična svojstva nepropusnosti plina.

2.3.6. Konstrukcijski plastomeri¹⁰

Od većeg broja konstrukcijskih plastomera bit će prikazani samo neki, kao npr. poliamidi (PA), poli(oksimetilen) (POM), polikarbonati (PC), poli(metil-metakrilat) (PMMA), akrilonitril/butadien/stiren (ABS) te poli(etilen-tereftalat) (PET).

Poliamidi (PA) se prvi put pojavljuju na tržištu oko 1940. godine pojavom poliamida 66, poznatog pod trgovačkim nazivom *Nylon*, prvog poliamida tvrtke *Du Pont*. Poliamidi su karakterizirani izvrsnim mehaničkim svojstvima, otpomošću na trošenje, niskim koeficijentom trenja, visokim talištem, dobrom udamom žilavosti i čvrstoćom. Izvrsna mu je otpornost na organska otapala, osim mravlje kiseline.

Staklom ojačani polimeri karakterizirani su velikom žilavosti, velikom postojanošću oblika, izvrsnom toplinskom postojanošću (do 150 °C), dobrom otpornosti na trošenje i malim koeficijentom trenja. PA 66 karakteriziran vrlo visokim talištem (225 - 265 °C), većom tvrdoćom, dobrom otpomošću na habanje i lakoćom oblikovanja tankih stijenci injekcijskim prešanjem i to brzim ciklusima. Poliamid 6 je najekonomičniji tip, lako se prerađuje, talište mu je 220 °C, posjeduje izvrsna svojstva žilavosti i mekši je od PA 66. Poliamid 11 karakteriziran je malim upijanjem vode, pa ima dobru postojanost oblika, manju gustoću nego PA 6 i 66, a talište mu se kreće od 185 do 188 °C. Izvrsna mu je postojanost prema organskim otapalima, alkalijama i slabim kiselinama. Međutim, cijena je relativno viša nego ona za PA 6 i 66.

Poliamidi se primjenjuju za naročito tvrde, krute i na habanje otporne otpreske, zupčanike, ležišta, klizne elemente, spojnice, podložne pločice za veće tlakove, brtvila, ventile, dijelove za industriju vozila, za cijevi, profile, folije i druge ekstrudirane proizvode. Posebnu skupinu čine aromatski poliamidi, poznatiji kao aramidi, koji imaju prvenstveno primjenu kao visokomodulna vlakna (Nomex, Kevlar).

Poli(oksimetilen) (POM) je plastomer kojeg karakterizira izvrsna udama žilavost, tvrdoća, krutost te postojanost oblika. Dobro zadržavanje svojstava obzirom na temperaturu i vlagu, a za kopolimere karakteristična je izvrsna otpornost na kipuću vodu. Dobra dielektrična svojstva. Izvrsna postojanost (otpornost) prema otapalima, uljima i ugljikovodicima, te dobra otpornost na kiseline i alkalijske, dobra otpornost na habanje i na *zamor* te niski koeficijent trenja. Negativne osobine POM-a je to što lako gori uz stvaranje otrovnih para formaldehida te ima veliko i neravnomjerno skupljanje.

POM se primjenjuje u elektrotehnici, elektronici, zatim u automobilske, tekstilne, farmaceutske, prehrambene i kemijske industriji, za izradu igračaka, kućanskih električnih aparata, za visoko precizne tehničke izratke. Izvrsna klizna svojstva, dobra otpornost na habanje, (mali koeficijent trenja) i otpornost na hladnu i vruću vodu, omogućuju ovom plastomeru primjene za ležajeve, zupčnike i druge složene dijelove.

Polikarbonat PC se prerađuje injekcijskim prešanjem, puhanjem ili ekstrudiranjem. Film se može proizvoditi ekstrudiranjem ili iz otopine što vrijedi za vlakna. Također se može vakuumirati, zavarivati i lijepiti. Ovaj plastomer iz porodice konstrukcijskih polimera ima specifične uvjete prerade i pripreme prije injekcijskog prešanja, ekstrudiranja i puhanja. Prerađuje se slično duromerima kao i svi ostali termoplastični poliesteri.

PC je proziran do 90 % od prozirnosti stakla. Ima izvrsnu postojanost oblika, kao i toplinsku postojanost do 140 °C. Vrlo dobra mehanička svojstva slična metalima, stabilnost dimenzija, postojanost oblika prema djelovanju topline u temperaturnom području od -190 do 140 °C, dobra dielektrična svojstva, postojanost prema atmosferilijama, transparentnost i visoki sjaj površine, teško je zapaljiv, fiziološki indiferentan, bez mirisa i okusa, dobre kemijske postojanosti prema organskim kiselinama, oksidansima, redukcijskim sredstvima, neutralnim kiselinama, otopinama soli, benzinskim ugljikovodicima. Dielektrična svojstva su gotovo neovisna o postotku vlage i ne mijenjaju se ni kad se predmeti oblikovani iz polikarbonata urone u vodu. Oni su samogasivi bez ikakvih dodataka, ali se samogasivost može znatno poboljšati dodatkom odgovarajućih aditiva. To omogućava primjenu ovih materijala u elektrotehnici. Kod prerade je potreban relativno visoki tlak ubrizgavanja i visoke temperature prerade. Slaba mu je postojanost kod povišenih temperatura u vlažnoj okolini. Prozirnost je nešto manja od PMMA. ima slabu postojanost prema organskim otapalima i lužinama.

Radi svojih izvrsnih svojstava PC se upotrebljava u elektrotehnici i elektronici, fotoindustriji u optici i osvjetljenju za dijelove u elektroindustriji.

Poli(metil-metakrilat) (PMMA) je najpoznatiji akrilatni plastomer. Odlikuje se najvećom prozirnošću od svih plastomera, velikom krutošću i tvrdoćom površine, odličnom postojanošću prema UV zračenju, krt je (slabije žilavosti, odnosno otpornosti na udarce), osjetljiv je na stvaranje napetosti površine izradaka djelovanjem polarnih otapala, kiselina i lužina.

Koristi se za ekstrudiranje i lijevanje ploča sa širokom primjenom u graditeljstvu: ostakljivanje građevina, svjetlosne kupole, solarna tehnika, svjetleći reklamni panoi, prozirne cijevi i profili.

Injekcijskim prešanjem dobivaju se proizvodi kao što su vizirne ploče instrumenata, signalne lampice, dijelovi cestovne signalizacije, igračke, ukrasna galanterija i nakit, prozirna kućišta različitih uređaja i kućanskih aparata, sjenila, vjetrobrani, sanitarije, klavirske tipke.

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) je kopolimer koji se prerađuje postupkom injekcijskog prešanja, puhanja, ekstrudiranja, kalandriranja, valjanja i ekspandiranja. Tako dobiveni izratci mogu se metalizirati, zakivati, lijepiti, ultrazvučno zavarivati, tokariti, gravirati ili utiskivati, te polirati. U usporedbi sa polistirenom, ABS pokazuje veliku udarnu žilavost. Lako se metalizira, a pokazuje relativno veliku postojanost prema toplini. Antistatički tipovi, te tipovi otporni na plamen zadržavaju krutost, žilavost i postojanost oblika. Tipovi za prehrambenu industriju imaju dobru kemijsku postojanost. ABS pokazuje izvrsnu kombinaciju svojstava udarne žilavosti (čvrstoće), krutosti, oblikovanja, postojanosti prema toplini i vlazi: to je razlog da ABS svakim danom nalazi sve veću primjenu na svim područjima. ABS se upotrebljava u kemijskoj, tekstilnoj i elektro industriji, a najveća primjena ABS-a je u autoindustriji sa 70 % potrošnje. Nadalje se upotrebljava u izradi znanstvenih aparata i uređaja, telefona, namještaja, igračaka, čamaca, za kućanske predmete, za kućanske električne aparate, te za podne i zidne obloge. Često se dodatno kombinira s drugim polimerima, a najvažniji predstavnici su ABS + PC, ABS + PA, ABS + PMMA.

2.4. Duromeri ¹

Duromerni materijali, duromeri (duroplasti), gusto su prostorno umrežene strukture, netaljivi su, netopljivi i ne bubre. Zbog karaktera primarnih veza kojima su im makromolekule međusobno povezane, duromerne se tvorevine zagrijavanjem ne može niti omekšati niti rastaliti. Svojstvo mekšanja i taljenja duromeri imaju u fazi dobivanja (duromerni pretpolimeri ili duromerne taljevine). U toj fazi mora ih se preoblikovati u potrebni oblik tvorevine kako bi se zatim omogućila potrebna reakcija polimeriziranja i umrežavanja.

Najprošireniji duomeri načinjeni su na temelju fenol-formaldehidnih (PF), urea-formaldehidnih (UF) i melamin-formaldehidnih (MF) smola, kojima se dodaju potrebni sastojci. Kao osnovni sastojci za proizvodnju ojačanih duromernih tvorevina upotrebljavaju se nezasićeni poliesteri (UP) i epoksidi (EP). Važna je i skupina tvorevina na osnovi silikonskog kaučuka. U duromerne tvorevine ubrajaju se i one načinjene od poliuretana.

Obzirom na način preradbe, duromere je moguće podijeliti u tri skupine:

1. temperaturno aktivirani sustavi,
2. katalizatorom aktivirani sustavi,
3. duromerni sustavi aktivirani smješavanjem.

U komercijalno najzastupljenije duromere spadaju PF, UF i MF.

2.4.1. Fenol formaldehidi

Formaldehidni polimerni sustavi nastaju reakcijom formaldehida (F) sa fenolom (P), ureom (U) ili melaminom (M). Spadaju u skupinu topline aktiviranih duomera.

Fenol-formaldehid je prvi sintetski polimer s početka 20. stoljeća, a poznat je po trgovačkom imenu bakelit. Ta se skupina duomera u očvrnutom stanju odlikuje dobrom toplinskom postojanošću i niskom gorivosti te izvrsnom kemijskom postojanošću, ali su skloni pucanju. Najčešće se javljaju kao tamno obojeni, a najproširenija im je primjena za proizvodnju električnih izolatora.

Aminoplasti (UF ili MF smole) zajedničko je ime za duromere na osnovi uree (U) ili melamina (M) s formaldehidom (F). UF sustavi imaju sličnu namjenu kao i PF duomeri, osobito tamo gdje se postavljaju zahtjevi na boju. Za razliku od fenol-formaldehida mogu biti prozirni ili različito svijetlo obojeni. Proizvodi od MF-a visoko su postojani na vodu te se rabe kao unutarnji i vanjski pokrovni laminati.

2.4.2. Nezasićeni poliesteri

Nezasićena poliesterska smola, skraćeno ime nezasićeni poliestar (UP), sastoji se od relativno kratkih polimernih lanaca, koji su nastali reakcijom između difunkcionalnih kiselina ili anhidrida i disfunkcionalnog alkohola (glikol). Molekule su pogodne za umrežavanje zbog svoje umjerene molekularne mase i dvostrukih veza. To je osnovni sastojak tog duromernog sustava. Drugi je sastavni element monomer sa sposobnošću polimeriziranja i reagiranja s nezasićenom poliesterskom molekulom, pri čemu nastaje molekularna mreža u kojoj je udio monomera u rasponu od 30 - 50 %. Za očvršćivanje, odnosno za reakciju ovih dvaju sastavnih elemenata potrebna je toplina ili katalizator. Zahvaljujući niskoj viskoznosti obiju sastavnih komponenti, poliesteri su pogodni za impregniranje ojačavala (roving, mat, vlakna, ...) i stvaranje kompozita.

2.4.3. Epoksidne smole

Epoksidne smole (EP) nastaju reakcijom između epiklorhidrina i multifunkcionalnih kiselina, amina ili alkohola. Tvorevine na osnovi epoksidnih smola odlikuju se dobrom prionjivošću, mehaničkim i električkim svojstvima, ali su skupi. Često se upotrebljavaju kao adhezivna sredstva pri proizvodnji električnih komponenata. U kombinaciji s vlaknastim ojačavalima nastaju kompozitne tvorevine boljih svojstava od onih na osnovi nezasićenih poliesterskih smola.

2.4.4. Uretani i uree

Poliuretani (PUR) čine veliku skupinu duromera. Duromerni poliuretan se sastoji od kombinacije dviju kapljevitihi komponenti, izocijanata i poliola. Svojstva poliuretana ovise o tome temelji li se polioli na poliesteru ili polieteru. Tvorevine temeljene na polieteru bitno su postojanije na hidrolizu od onih temeljenih na poliesteru. Poliuretan ima vrlo široku primjenu. Od poliuretanskih smjesa lagano se prave tvorevine.

Uree nastaju sintezom izocijanata (NCO) i amina (OH), pa se tako dobiveni sustavi označavaju kao poliurea sustavi. Urea-formaldehid je proziran duromerni materijal, sastavljen od uree i formaldehida. Odlikuje se visokom rasteznom čvrstoćom i prekidnim istežanjem, visokim

modulom savojnosti i postojanošću pri visokim temperaturama. Zahvaljujući tim svojstvima, koristi se za izradu ljepila, lakova i završnih premaza, a prešanjem iz urea-formaldehida proizvode se i tvorevine, najčešće za primjenu u elektro i elektronskoj industriji.

2.5. Elastomeri ¹

Elastomerni materijali, elastomeri (gume), imaju djelomično umreženu strukturu, što znači da su im makromolekule međusobno povezane i sekundarnim (fizikalnim, međumolekularnim) i primarnim vezama. Netaljivi su, netopljivi, ali bubre.

S obzirom na prisutnost sekundarnih veza, elastomere se zagrijavanjem može omekšati. Gdje god postoje sekundarne veze, one će uslijed dovođenja topline popuštati, a to će dovesti do povećane pokretljivosti segmenata makromolekula, što je uzrok mekšanja. Kako između makromolekula postoje i primarne veze, elastomer se više ne može rastaliti.

Elastomeri se mogu najbolje definirati kao materijali sa sposobnošću vrlo velikih elastičnih deformacija. Praksa je potvrdila da se takvo posebno mehaničko ponašanje temelji na gumastom stanju polimernih molekula (iznad staklišta, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pri tom se molekule svojim slučajnim rasporedom opiru deformaciji. Nijedan drugi materijal ne pokazuje takvu elastičnost. Zbog toga se gumeni materijali nazivaju elastomeri.

Osim elastičnosti, gume posjeduju niz drugih svojstava. Tako su npr. neki gumeni materijali nepropusni za vodu i zrak, ili su postojani pri temperaturama višim od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Također mogu biti postojani na agresivne medije, ili pak savitljivi pri $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kaučuk, bio prirodni bilo sintetski, osnovni je sastojak kaučukovih smjesa. Pod pojmom kaučuk podrazumijeva se i neumreženi polimer, prirodni ili sintetski, koji nakon umrežavanja postaje entropijski elastičan. Najpoznatiji kaučuci su stiren-butadien (PBS), butadienski kaučuk (BR), poli(izobuten/izopren) (PIBI).

Prirodni kaučuk (NR) ima temperaturni interval primjene $-50 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, vrlo dobra mehanička svojstva, izuzetnu elastičnost, dobar je elektroizolator, te ima dobru postojanost na habanje, na razrijeđene kiseline i lužine te na alkohol i vodu.

Stiren/butadienski kaučuk (PBS) ima temperaturni interval primjene -50 - 100 °C, dobru postojanost na habanje, na tekućine na bazi glikola, neorganske i organske kiseline, lužine i alkohole.

Polikloropenski kaučuk (CR) ima temperaturni interval primjene -40 - 100 °C, dobru postojanost na atmosferlije, vodu, alkohole, silikonska ulja i masti te srednju postojanost na mineralna ulja.

Akriloytril/butadienski kaučuk (NBR) ima temperaturni interval primjene -30 - 100 °C, dobra mehanička svojstva i dobru postojanost na mineralna ulja parafinskog i naftnog tima, ulja i masti biljnog i životinjskog podrijetla, kiseline i lužine srednje koncentracije, teško zapaljive tekućine i diesel gorivo te srednju postojanost na goriva s visokim sadržajem aromata.

Fluorni kaučuk (FKM) ima temperaturni interval primjene -25 - 200 °C, dobru postojanost na mineralna ulja i masti, aromatska ulja, goriva, teško zapaljive hidrauličke tekućine, sintetska ulja, kiseline i lužine i jaka oksidacijska sredstva.

Silikonski kaučuk (MVQ, PVMQ) ima temperaturni interval primjene -50 - 200 °C, dobra mehanička i dielektrična svojstva, dobru postojanost na atmosferlije, srednju postojanost na mineralna ulja i masti te vodene otopine soli.

Etilen/propilen/dienski kaučuk (EPDM) ima temperaturni interval primjene -50 - 130 °C, dobru postojanost na vruću vodu, paru, tekućinu koja sadržava fosfatne estere, razrijeđene kiseline i lužine.

2.6. Elastoplastomeri (TPE)¹

Elastoplastomeri taljivi su i topljivi materijali koji bubre. Na povišenim temperaturama teku poput plastomera, a na niskim temperaturama se ponašaju poput elastomera. To znači da su im uporabna svojstva slična svojstvima elastomera, a prerađuju se postupcima tipičnim za plastomere. Pretežan dio TPE-a se može svrstati u pet osnovnih skupina: olefinski (TPE-O), stirenski (TPE-S), poliuretanski (TPU), eter-esterski (TPEE) i eteramidni (TPEA).

3. TRENDOWI RAZVOJA MATERIJALA

Razvoj novih materijala uključuje razne inovacije te sudjelovanje velikog broja stručnjaka s područja kemije, fizike, matematike i biologije. Njihov cilj je pronalazak materijala koji ima bolja mehanička svojstva, bolja preradbena svojstva, dulji vijek trajanja i manji utjecaj na zagađenje okoliša.

3.1. Polietileni¹¹

PE-HD se proizvodi niskotlačnim procesom na tlakovima do 50 bara i temperaturi od 280 °C. Ovakvim postupkom se dobiju linearne molekule i zbog toga PE-HD ima visok stupanj kristalnosti (60 – 80 %). Koristi se *Zieglerov* proces s titanom (Ti) kao katalizator i proces *Phillips* sa kromom (Cr) kao katalizator.

Višemodalni PE-HD se proizvodi usporednim kaskadnim procesom ACP s više reaktora. Postupak omogućava istovremeno optimiranje svojstava koji su međusobno kontradiktorni (smanjena je temperatura taljevine, povećana viskoznost te je povećano puzanje). Pokusna proizvodnja 20-litarskih bačava ovim postupkom dokazala je da je potrebno 5,5 % manje ovako proizvedenog PE-HD-a, a ciklus je skraćen sa 40,5 na 36 sekundi sa obzirom na konvencionalni postupak proizvodnje. Kod spremnika za gorivo postignuto je značajno smanjenje propusnosti za gorivo. Sve veću ulogu imaju dodaci za bio-dizel koji je manje stabilan od uobičajenog dizela te može promijeniti strukturu materijala već na 60 °C i uzrokovati krhkost spremnika za goriva i dovodi do loma molekula.

U 2009. godini Europsko tržište potrošilo je 5,3 milijuna tona PE-HD-a, što je u odnosu na 2008. godinu pad potrošnje za 3,1 %.¹² Inovativan primjer visoke učinkovitosti su ACP-cijevi za pitku vodu pod tlakom od 40 bara. Cijevi za komunalne i industrijske otpadne vode se proizvode do 2 m promjera i debljine stijenke do 100 mm. U distribuciji hladne i tople vode se koriste: cijevi od umreženog polietilena (PE-X). Trend ide prema proizvodnji višeslojnih cijevi s slojem aluminija u sredini. Drugi materijal koji se koristi je PE-HD visoke temperaturne otpornosti (PE-RT). Troslojnim oslojavanjem čeličnih cijevi za ulje i plin polietilenom visoke gustoće (PE-HD), značajno se poboljšala otpornost na temperaturu (pri 85 °C).

Opažen je trend brzog rasta monomaterijalnih kapsula od višemodalnog PE-HD-a. (*LyondellBasell*) je prvi veliki proizvođač u ponudi cijelog raspona PE-HD proizvoda za farmaciju i medicinu.

Upotrebom višemodalne tehnologije proizvodnje PE-HD čepova za boce, kao rezultat se dobiju bolja organoleptična svojstva, kraći ciklus proizvodnje te smanjenje mase čepa čime se uštedi do 10 % energije. Takvi čepovi se koriste za gazirane i prirodne napitke kod kojih je vrlo bitno očuvanje okusa. (slika 3.1)¹³



Slika 3.1. Čepovi za napitke od višemodalnog PE-HD-a (*Borealis*)¹³

Bimodalni PE se pojavljuje u nekoliko područja primjene, njihova prednost je povećana čvrstoća i krutost i otpornost na tenzokoroziju npr. ESCR (e. *environmental stress cracking resistance*), slika 3.2.



Slika 3.2. Bimodalni *PE* je ekstrudiran i koristi se za srednje-naponske kabele¹⁴

Potražnja za PE-LD-om i PE-LLD-om pala je u Zapadnoj Europi za 3,5 % u razdoblju od 2008. do 2009. godine i dosegla svega 8,2 milijuna tona.¹² PE-LD se proizvodi u visokotlačnom procesu bez katalizatora i tako se oblikuju dugi, visoko razgranati lanci. To je jedini proces koji

omogućava kopolimerizaciju polarnih monomera, na primjer za proizvodnju etilen-vinil-acetata (EVA), etilen-butilakrilata (EBA) i etilen-metakrilata (EMA).

Oblaganje cjevovoda je tržište koje ima godišnji rast od 15 %, a PE u tom području primjene ima najveći udio (više od 350 000 tona). Slijede ga PP i epoksidne smole. Troslojni PE se koristi za radne temperature do 80 ° C, a iznad ove temperature i za podmorske PP cijevi. PUR se također koristi za izolaciju cijevi. *Dow* je razvio nov način prevlačenja čime se postiže 8 % smanjenje mase, 12,5 % poboljšanje izolacije i povećanje čvrstoće na 10 MPa. PA11 se koristi kao barijerni sloj za podmorske savitljive cijevi.

Za razliku od PE-LD-a koji se proizvodi u visokotlačnom procesu bez katalizatora, PE-LLD se proizvodi niskotlačnim procesom u plinskoj fazi u komori sa tekućim otapalima ili u suspenziji. Metalocenski katalizatori s posebnim aktivnim sastojcima nude nove mogućnosti utjecaja na zaseban polimerni lanac, a time i na svojstva. Novi metalocenski PE-LLD (*Exxon*) za ekstrudiranje filmova i folija namijenjen je za zamjenu uobičajenog PE-LLD-a i PE-LD-a čime se smanjuje trošak materijala. Materijal se obrađuje na nižim temperaturama i povećava kapacitet strojeva za 20 %. Potencijalna primjena ovog materijala je za izradu savitljivih folija za poljoprivredu, vreća i laminiranih filmova (slika 3.3).



Slika 3.3. Novi metalocenski PE-LLD za rastezljive filmove¹⁵

U grupi polietilena niske gustoće (ispod 0,915 g/cm³) se nalazi i polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD). To je iznimno fleksibilan materijal idealan za savitljiva pakiranja.

3.2. Polipropilen¹⁶

U posljednje 3 godine, u Europi prodaja PP se smanjila za 10,8 %.¹² Čak 75 % PP-a u svijetu i danas se proizvodi klasičnim *Spheripol* postupkom (*LyondellBasell*). Moderna inačica tog postupka je *Spherizone* postupak koji koristi metalocenske katalizatore. Polipropilen se dokazao u brojnim aplikacijama s boljim omjerom cijena / koristi, tako da predstavlja alternativu za konstrukcijske plastomere kao što je ABS. PP je postao standardni materijal za proizvodnju poklopaca za staklenke i čepova za boce, posebice onih atraktivnih, transparentnih i funkcionalnih zatvarača za sportske napitke. Niži materijalni troškovi su omogućili da PP konkurrira polikarbonatu i to u primjenama kao što su laboratorijske posude, posude za mikrovalne pećnice i dječje bočice. Metalocenske katalizatore karakterizira visoka krutost, niska temperaturna žilavost i transparentnost te osvajaju tržište na kojem dominiraju PC, PVC i staklo. *Spherizone* postupak uveden je tek prije nekoliko godina, a koristi se za injekcijsko prešanje. Primjer je multimodalni naizmjenični kopolimer s povećanom niskotemperaturnom žilavošću. Visoka temperatura kristalizacije također omogućava smanjenje vremena ciklusa, time i smanjenje troškova. Transparentnost je veoma važna u proizvodnji filmova. *Spherizone* postupak kombinira dobru krutost s odličnom transparentnošću i dobrim izolacijskim svojstvima. *LyondellBasell* je proizveo novi PP s visokokvalitetnom mekanom površinom (soft-touch), bez naknadne obrade. Izravnim prešanjem proizvoda takvih površina u jednostupnjevitom procesu se dobije ušteda od 40 % troškova i pojednostavljuje se proces proizvodnje (slike 3.4 i 3.5).

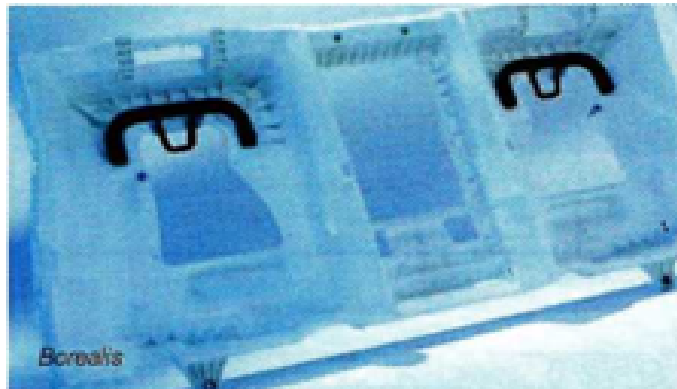


Slika 3.4. Otvarač tvrtke *Vandborg* izrađen od PP-a¹⁶



Slika 3.5. Posuda za sol i papar proizvedena od PP-a¹⁷

PP pronalazi razne primjene u autoindustriji. Tako je *Borealis* napravio nosač stražnjih sjedala oblikovan od armiranog PP-a pri čemu se postiglo 30 %-tno smanjenje mase (slika 3.6).



Slika 3.6. Nosač zadnjih sjedala *BMW*-a od PP¹⁸

Tvrtka *JCI* je osvojila prvu nagradu za unutrašnjost automobila za dobivanje tankog PP filma postupkom *TEPEO 2* kojim se oblažu vrata *Mercedesa E-klase*. Vrata novih kamiona *Eurocargo* proizvedena od novog PP-a, ima brojne prednosti: topla i mekana drška, odlična kvaliteta površine, dobra svojstva obrade, bez otpada i dodatne obrade, te se postiže i do 40 %-tno smanjenje troškova (slika 3.7).



Slika 3.7. PP za vrata *Eurocargo* kamiona¹⁹

Borealis je predstavio novi višemodalni PP, koji je zahvaljujući izvrsnim optičkim svojstvima, idealan za proizvodnju prozirnih filmova sa vrhunskim sjajem te za razliku od drugih filmova ostaju prozirni (2 % zamućenja) i nakon sterilizacije. Druga generacija višemodalnih procesa s novim katalizatorom upotrebljava se za proizvodnju PP-a koji omogućavaju rezanje molekula te pruža optimalnu tvrdoću i dobra svojstva prerade, velike brzine linija te smanjenje potrošnje

energije do 10 %. *Seriplast* je razvio način proizvodnje ampula tako da ih je moguće lako prelomiti, bez oštih rubova (slika 3.8).



Slika 3.8. Ampule od PP²⁰

Borealis je predstavio ekstrudiranu pjenu od PP-a niske gustoće (100 kg/m^3) koja se primjenjuje za zvučnu i toplinsku izolaciju te ambalažu (slika 3.9).²¹

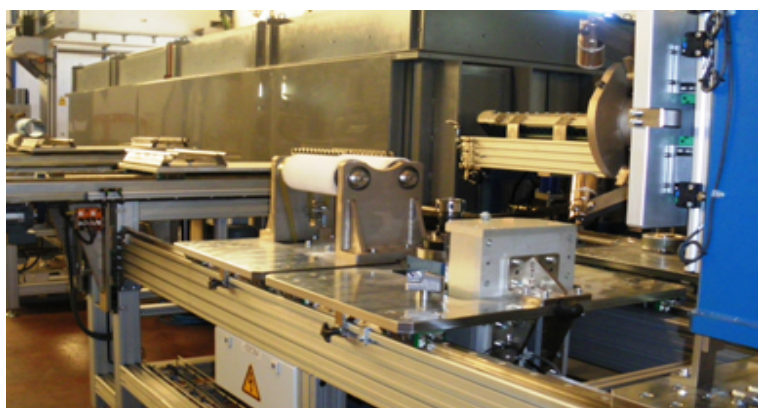


Slika 3.9. Ambalaža od ekstrudirane PP pjene²¹

3.3. Poli(vinil-klorid)

Proizvođači PVC-a usvajaju nove zakonodavne odredbe koje zabranjuju korištenje teških metala kao stabilizatora. Tvrtka *Shin-Etsu PVC* zajedno sa tvrtkom *Dow* i *Rehau* provela je istraživanje u kojem je ispitivala učinke zamjene olovnih stabilizatora sa Ca/Zn stabilizatorima. Istraživanje je pokazalo kako su olovni stabilizatori bili bolji u testovima koji su ispitivali puzanje materijala, dok je upotrebom novih Ca/Zn stabilizatora bila povećana razina geliranja. U 2008. godini u Europskoj uniji 38 % PVC-a je proizvedeno sa olovnim stabilizatorima, dok je 44 % proizvedeno sa Ca/Zn stabilizatorima. U 2009. godini 30 % proizvedenog PVC-a sadrži olovne stabilizatore, 52 % Ca/Zn stabilizatore, a oko 8 % kositrene stabilizatore. Ovakav trend zamjene olovnih stabilizatora Ca/Zn stabilizatorima se očekuje i dalje, te bi 2013. godine olovne stabilizatore u potpunosti mogli zamijeniti Ca/Zn stabilizatori.²²

Cijevi proizvedene od PVC-a doživjele su mnogobrojne inovacije, tako su nove PVC cijevi značajno poboljšane što se tiče mehaničkih svojstava, te im je udarna i rastezna čvrstoća dva puta veća od konvencionalnih PVC cijevi. Takve cijevi su nazvane PVC-O cijevi zbog orijentiranosti polimernih molekula uzduž cijevi. Takva mehanička svojstva omogućila su poseban dvofazni postupak njihove proizvodnje (slika 3.10). U prvoj fazi se cijevi ekstrudiraju i hlade se pri sobnoj temperaturi. U drugoj fazi se u posebnom kalupu sa postupnim i kontroliranim povišenjem temperature cijevi tlače s unutanje strane povišenim tlakom koji pritišće cijev o stijenke kalupa, smanjuje im debljinu te im daje konačan oblik, nakon čega se naglo hlade što za posljedicu ima raspoređivanje polimernih molekula uzduž cijevi i rezultira puno boljim mehaničkim svojstvima.²³



Slika 3.10. Stroj za proizvodnju PVC-O cijevi²⁴

Razvijen je i novi način laminiranja te ukrašavanja blokova od pjenećeg polistirena sa PVC filmom bez upotrebe ljepila. Na taj se način može dobiti vrlo čvrsta površina, jednostavna za čišćenje, različitih oblika dekoracije uz niske troškove laminiranja. (slika 3.11).²⁵



Slika 3.11. PS-E blokovi laminirani filmom od PVC-a²⁵

3.4. Polistiren²⁶

Europska potrošnja polistirena 2009. godine je iznosila 2,1 milijuna tona. Vodeći je sektor pakiranje s 39 % udjela. Od 2008. godine tržišni pad je iznosio 3,6 %.¹²

Stiren/butadien/stiren (SBS) nalazi primjenu u proizvodnji prozirne ambalaže za hranu (tanki filmovi, čaše, zdjele, naljepnice, filmovi za umatanje). SBS blok-kopolimeri su proizvedeni s ciljem uvođenja butadiena u PS. Budući da su molekule u strukturi materijala blokova visokotransparentne, tvrde i otporne na oštećenja dobro ih je pomiješati sa standardnim PS-om. Na slici 3.12 je prikazana boca za mlijeko koja je izrađena injekcijskim puhanjem PS-a na opremi za PET čime su smanjeni troškovi materijala za 25 %.



Slika 3.12. Boca za mlijeko od PS-a sa naljepnicom od SBS-a²⁷

PS-E (pjeneći polistiren) je najbolji materijal za izolaciju i ambalažu. Razvoj je usredotočen na daljnje smanjivanje toplinske provodnosti. Razlikuju se pjeneći granulirani PS-E i ekstrudirani PS-X. Kao pjenilo se upotrebljava ugljični dioksid (CO_2). U graditeljstvu se u Europi troši 74 % ukupne potrošnje PS-E -a za toplinsku izolaciju. Inovativni razvoj je *sivo-srebrni* PS-E s grafitom koji znatno smanjuje toplinsku provodnost. Grafit se miješa sa taljevinom što omogućava ujednačenu toplinsku stabilnosti te otpornost na gorenje. PS-E izolacijski blokovi (slika 3.13) se na posebni način sastavljaju te se pune betonom. S 40 cm debelim blokom se lako smanjuje do 10 % troškova gradnje te preko 85 % troškova grijanja.



Slika 3.13. Učinkovita gradnja s blokovima od PS-E-a²⁸

Sektor ambalaže kontinuirano razvija inovativne proizvode od PS-E-a, npr. sanduci za svježe meso, u kojima se uz uporabu suhog leda zadrži 24 sata temperatura 2 - 4 ° C. Ekstrudirani PS-X se upotrebljava za toplinsku izolaciju zidova i podova prilikom gradnje kuća. Učinkovita toplinska izolacija daje mogućnost gradnje tzv. pasivne kuće koja je sa stajališta ekonomske isplativosti teško izvediva bez upotrebe PS-E-a.

Razvijene su nove palete za transport tereta koje su do 75 % lakše od konvencionalnih drvenih tzv. *Europaleta*. Nove palete su proizvedene od ekspaniranog polistirena (PS-E) koji je obavijen vanjskim zaštitnim tvrdim slojem od visoko elastičnog stiren/butadien kopolimera (SBC). Upotrebom ovakvih paleta za transport tereta se smanjuju troškovi transporta te se smanjuje emisija CO₂. (slika 3.14)²⁹



Slika 3.14. Nove palete za transport tereta od PS-E-a²⁹

3.5. Poli(etilen-tereftalat)³⁰

Europska potrošnja PET-a je u 2009. godini iznosila 3,2 milijuna tona, a pad potrošnje u odnosu na 2007. godinu je iznosio 2,3 %.¹² To je najmanji pad među konstrukcijskim i širokoprimjenjivim plastomerima. Uzrok tome je udio PET-a u ambalaži za bezalkoholna pića te gazirane i negazirane vode od 25 %. Zbog troškova prijevoza uočljiva je prednost PET-a nad staklom. Za pakiranje se kopolimer kao izoftalna kiselina ili 1,4-cikloheksandimetanol dodaje tijekom polimerizacije za usporavanje kristalizacije te povećanje brzine ubrizgavanja. Za puhanje boca se za postizanje bržeg ciklusa dodaju apsorbirani infracrvenog zračenja. Da bi se smanjila količina acetaldehida u PET-u, za pakiranje vode za piće se koristi niskoviskozni PET koji sadrži znatno manju količinu acetaldehida. Upotrebljavaju se i drugi dodaci koji vežu acetaldehid (npr. antranilamid). Za pića osjetljiva na kisik, kao što su pivo, voćni sokovi, vino i mlijeko, barijerna svojstva PET-a nisu dovoljna. Propusnost se može smanjiti primjenom barijernih materijala, pasivnih ili aktivnih ili njihovom kombinacijom. Sloj PA u sredini višeslojnih plastičnih boca su pasivne barijere. Poliamid sa kobaltom kao katalizatorom bio je prva aktivna barijera. Slijedi razvoj poliamida 6 (*Honeywell* sustav), koji se temelji na željezu kao katalizatoru. Proizvodi na bazi poliamida 6 su dvokomponentni, a kao posljedica je inicijacija reakcije, pri čemu se komponente spajaju. Barijerna svojstva se poboljšavaju istovremenom primjenom pasivnih i aktivnih barijernih materijala. Pasivna barijera sprječava gubitak CO₂. Blago zamućenje PET-a zbog dodataka je još uvijek neriješen problem, kao i recikliranje takvoga PET-a. Nanošenje SiO_x (*SIG Plasmax*) ili amorfnog ugljika (*Sidel Actis*) predstavlja još jedan način pasivne barijere, kao alternativa za PET/PA višeslojne materijale. Ovo može značajno smanjiti migraciju tvari iz PET-a u sadržaj. Ispitivanja su pokazala da je postupak nanošenja SiO_x tako učinkovit da *superčisti* proces recikliranja više nije potreban. Značajno su poboljšana svojstva površine kod tečenja visokoviskoznih tvari, npr. pri pakiranju majoneze, kečapa, itd. Rasprava o emisijama CO₂, *zelenoj* ambalaži i obnovljivosti proizvoda stvara povoljno okruženje za PLA boce, koje imaju mnogo veće propusnosti plinova. Drugi izbor je polietilen naftalat (PEN). Iako ima puno bolja barijerna svojstva te je kemijski otporniji nego PET, nije se udomaćio na tržištu zbog visoke cijene. PEN također ima problema recikliranja.

Kod plastičnih boca za vruće punjenje nužna je također briga za okoliš te je razvojni trend usmjeren ka smanjenju mase. Upuhivanjem dušika tijekom vrućeg punjenja, omogućen je

potpuno različit izgled i oblik boce za sokove. Odmah nakon punjenja na 85 °C, a prije no što se boca zatvori, u nju se dozira vrlo mala količina, oko 0,1 g tekućeg dušika N₂. Kasnije se tekući dušik pretvori u plin, što stvara pritisak u boci hlađenjem na sobnu temperaturu. Na slici 3.15 je prikazana najlakša plastična boca za vruće punjenje tvrtke *Amtor* mase 28 g.



Slika 3.15. Najlakša plastična boca za vruće punjenje mase 28 g³¹

Coca-Cola je proizvela do sada najlakšu PET bocu (slika 3.16) mase 12 g, zapremnine 0,5 L koja je 40 % lakša od prethodne. Inovativna boca *Coca-Cole* sljedeća u nizu razvoja sadrži 30 % monoetilen-glikola. Njegovim dodavanjem smanjena je emisija CO₂ za 25 %.



Slika 3.16. Najlakša PET boca mase 12 g³²

3.6. Poliamidi³³

Među konstrukcijskim plastomerima najveće su razlike među različitim tipovima PA. Tako vrlo slični PA6, PA66 i nisu uvijek međusobno zamjenjivi. Talište PA6 je između 226 i 249 °C. Pri toj temperaturi, PA66 je još u krutom stanju, a tali se pri temperaturi između 274 i 291 °C. Zbog visokog tališta, očekuje se dulji ciklus ubrizgavanja, ali je postignuto njegovo skraćanje. PA66 ima veću simetriju molekule i stoga viši stupanj kristalizacije, skrućivanje počinje na višoj temperaturi, a rezultat je brži i kraći ciklus. Za stakloplastične materijale sposobnost stvaranja finih, polimerom bogatih površina, ovisi o tome koliko brzo se mogu popuniti šupljine s polimerom te postići oblikovanje izratka prije no što počne hlađenje. Zbog sporog očvršćivanja PA6 ima znatne prednosti. To je jedan od razloga zbog čega su se pojavili tzv. *trostruki 6* poliamidi sastavljeni od 6 i 66, koji omogućuju kvalitetnu površinu izratka (PA6) te bolja svojstva (PA66). Pri istim molekularnim masama, ista je brzina smicanja i ista je smična viskoznost na istoj brzini, što je preduvjet za jednaku brzinu ubrizgavanja te tlak ubrizgavanja. Čak i staklišta ovih materijala nisu različita tako da ne zahtijevaju korekcije alata. Idealan alat, kako bi se osigurala dovoljna kristalizacija, ovisi o staklištu polimera. PA na temperaturama iznad temperature staklišta (T_g) izgube 75 – 85 % krutosti te im se modul elastičnosti značajno smanjuje. Jedan od načina za izbjegavanje toga jest dodavanje punila i ojačavala. To ne mijenja temperaturu staklišta, ali značajno smanjenje pad krutosti na temperaturama iznad temperature staklišta.

U posljednjih nekoliko godina razvijeni su materijali višeg staklišta, ali smanjene apsorpcije vode. Tu su visokotemperaturni PA imena polifitalamid PPA. Korijen riječi *ftala* (lat. *ftala*) označava prstenove u strukturi alifatskih lanaca koji imaju samo veze sa jednostavnim zajedničkim elektronskim parom. Jednostavna rotacija tih veza uvjetuje temperatura staklišta. Prsten izgrađen od molekule PPA od 6 ugljikovih atoma, tj. aromatski prsten leži u ravnini i ograničava kretanje atoma. To uzrokuje krutost molekula i povećava temperaturu staklišta. S obzirom na kemijsku periodičnu strukturu prstena lako se može povećati staklište čak i na 140 °C. Povećanje temperature staklišta aromatskoj grupi poliamida ima neke značajne prednosti, ali i nedostatke. Povećanjem temperature staklišta na 140 °C, svojstva se ne mijenjaju na sobnoj temperaturi nego tek kad temperatura pređe temperaturu staklišta. Dok alifatski PA na temperaturi od 130 °C izgube 80 % tvrdoće i krutosti, aromatični PPA ne gube gotovo ništa.

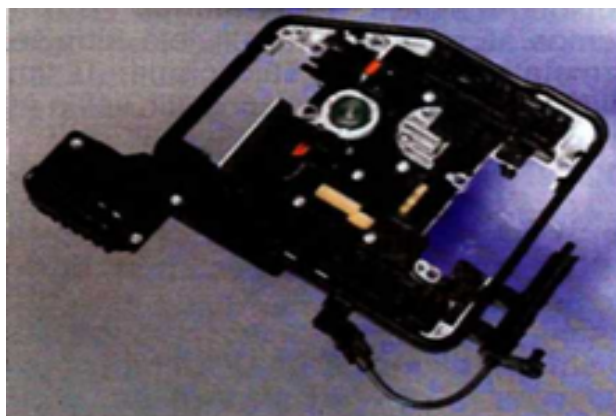
Nažalost, veći Tg mijenja uvjete u kojima se odvija kristalizacija materijala. Za alifatske PA lako se može postići optimalna temperatura kristalizacije pri temperaturama alata od 82 do 93 °C, dok kod aromatskih PPA to se dešava tek na temperaturi alata od 135 do 149 °C, što zahtijeva uljne ili električne grijače kod ubrizgavalice te smanjuje broj postojećih ubrizgavalica sposobnih prerađivati takve materijale. Štoviše, talište PPA se kreće od 300 do 316 °C, što uvelike smanjuje razliku između tališta i temperature razgradnje materijala.

Primjena PPA je našla svoje mjesto u autoindustriji, npr. pri izradi usisne grane zraka za *Lotus* i do 50 %-tno smanjenje mase (slika 3.17).



Slika 3.17. Usisna grana zraka izrađena od PPA za *Lotus*³³

Slika 3.18. prikazuje kontrolu mjenjača s dvije spojke (*Continental*) izrađen od PA6.



Slika 3.18. Kontrola mjenjača s dvije spojke (*Continental*) izrađen od PA6³³

3.7. Poli(oksimetilen)³⁴

Smanjenje ukupne mase najznačajniji je trend autoindustrije, a to vodi povećanju ekonomičnosti i smanjenju emisija CO₂. Svaki smanjeni kilogram smanjuje emisiju CO₂ za oko 75 mg/km. Prosječna emisija CO₂ dopuštena u EU, bit će 130 g/km, a do 2012. godine bi ovu količinu trebalo imati oko 65 % vozila. Postotak će se povećati na 75 % u 2013., 80 % u 2014. i 100 % u 2015. godini. Proizvođači materijala intenzivno razvijaju nove vrste materijala. *Bosch* proizvodi kućište za filter goriva injekcijskim prešanjem iz novog poli(oksimetilena) (POM) ojačanog s ugljikovim nanocjevčicama, tako da nudi visoku električnu vodljivosti te volumnu otpornost od 30 ohm/cm (slika 3.19).

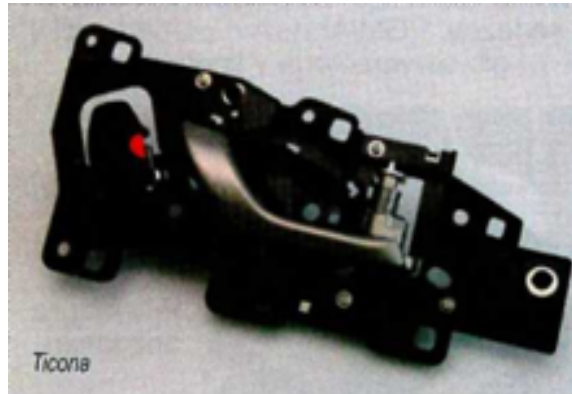


Slika 3.19. Kućište za filter goriva (*Audi*) od POM s ugljikovim nanocjevčicama (*BASF*)³⁵

Najveći europski potrošač poli(oksimetilena) je automobilska industrija s 40 %, a u Aziji je najveći potrošač POM-a elektro i elektronička industrija. POM je djelomično kristalasti plastomerni materijal za prešanje i ekstrudiranje. POM-kopolimeri rezultat su kopolimerizacije između trioksana i dioksolana, dok je homopolimer rezultat izvorne polimerizacije formaldehida. Kopolimeri su visoko otporni na lužine, a karakteristika homopolimera je krutost, čvrstoća i otpornost na tečenje i lom. POM ima nizak koeficijent trenja, dobra dielektrična svojstva usporediva sa čelikom. Svojstva se lako mogu modificirati dodavanjem staklenih vlakana, minerala, punila, antistatika, maziva i dr.

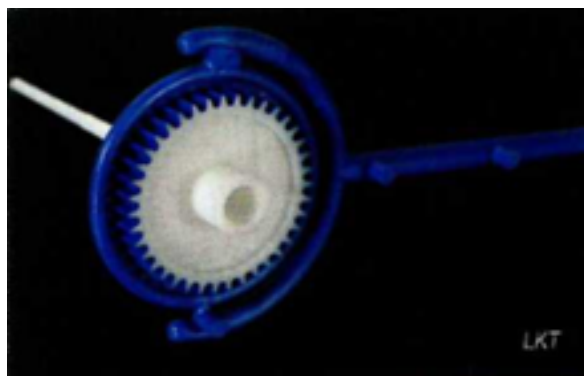
BASF je razvio POM visoke krutosti i konzistentnosti bez punila. S obzirom na izuzetnu površinsku tvrdoću uglavnom se primjenjuje tamo gdje se zahtijeva otpornost na habanje i visok

stupanj stabilnost (stabilnost od -40 do 120 °C), visoka otpornost na kemikalije, uključujući gorivo te nisko upijanje vode. Najbolji rezultati dobivaju su pri obradi na visokim temperaturama do 120 °C. Visoko kvalitetan *metalik* efekt može se postići bez lakiranja uporabom POM-a s punilima (slika 3.20). *BASF* je razvio POM pogodan za puhanje, a prednosti su mogućnost sterilizacije i dobra izolacijska svojstva.



Slika 3.20. Kvaka vrata nove *Honde Civic* (POM s metalnim efektom)³⁶

Dvokomponentni zupčanici predstavljaju novi koncept koji omogućava tanku tribološku prevlaku naštrcanu na podlogu visoke tvrdoće (slika 3.21). Plastomerni zupčanici se proizvode u velikim količinama i sve su jeftiniji. Primjenjuju se npr. pri prijenosima bez podmazivanja kod medicinskih proizvoda. U usporedbi s metalnim zupčanicima rade tiše i nude velike mogućnosti oblikovanja.



Slika 3.21. Primjer dvokomponentnog zupčanika izrađenog od POM-a³⁴

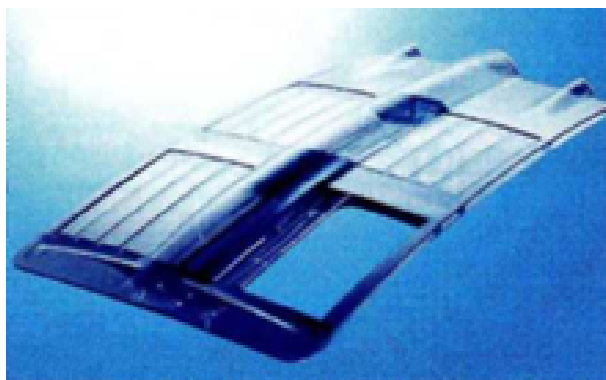
3.8. Polikarbonati³⁷

Europska potrošnja polikarbonata (PC) je u 2009. godini bila oko 617 tisuća tona od čega se 32 % odnosi na medije za pohranu podataka, nakon čega slijedi elektro i elektronična industrija s udjelom od 23 % te građevinarstvo s udjelom od 13 %. Automobilska industrija je preradila samo 9 % PC u 2009. godini. Za pohranu podataka izrađuju se uglavnom CD-ovi i DVD-ovi, a pojavio se i *blue-ray* disk koji ima kapacitet 15 - 25 GB.

Visokokvalitetni PC proizvodi ukrasnih površina proizvode se pomoću injekcijskog ukrašavanja filmom (e. *film insert moulding*, FIM), npr. za izradu trodimenzionalnih automobilskih armaturnih ploča. Film se najprije dekorira pomoću sitotiska, zatim se toplo oblikuje, izreže i umetne u kalup. Pomoću visokotlačnog oblikovanja (e. *high pressure forming*, HPF), film se lako oblikuje jer se postupak provodi na temperaturi ispod temperature staklišta, koja osigurava precizno pozicioniranje otisnutih simbola.

Potražnja materijala bez dodataka halogenih inhibitora gorenja raste. PC i ABS s halogenim inhibitorima se zamjenjuju s mješavinama bez njih. Čak se i izolacija kabela za osjetljive uređaje ekstrudira iz bezhalogenskih samogasivih mješavina PC-a i ABS-a.

Stručnjaci očekuju značajan porast prozirnih dijelova automobila. Veliki panoramski krov, trodimenzionalni prozori dio su budućnosti *BayVision* (Bayer). Visokointegrirani lagani višepanelni krov (slika 3.22) proizveden od PC-a, razvijen za sve vrste vozila, alternativa je standardnim sklopivim pomičnim krovovima. Može se izraditi u samo jednoj fazi. Koncept počinje s prozirnim PUR-om koji se brizga na PC-ploču, koja služi kao nosač.



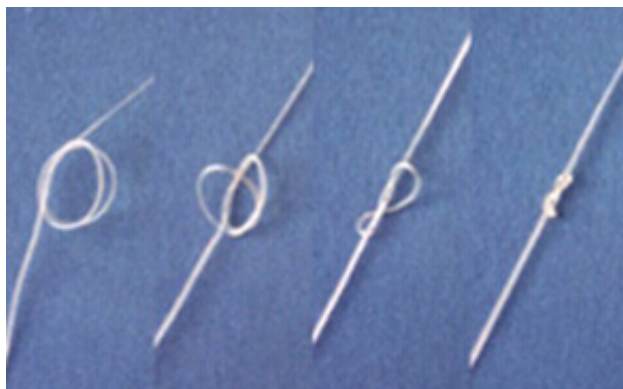
Slika 3.22. Višepanelni transparentni krov proizveden od PC-a³⁸

3.9. Ostali trendovi pri razvoju polimernih materijala

Sigurnosni i zdravstveni zahtjevi te zahtjevi zaštite okoliša doveli su do razvoja novih nanomaterijala, biorazgradljivih te biokompatibilnih polimernih materijala.

Razvijaju se biorazgradljivi polimerni materijali koji se razgrađuju s pomoću mikroorganizama kao što su određene vrste bakterija, gljivica ili algi. Proces biološke razgradnje proizvoda od takvog materijala se zove kompostiranje pri čemu se materijal pretvara u kompost, proizvod sličan humusu.³⁹ Automobilska industrija ima za dugoročni cilj proizvodnju automobila koji će većim dijelom biti biorazgradljiv. Tako Toyota do 2015. godine planira 20 % polimernih dijelova svojih automobila zamijeniti biorazgradljivim polimerima.⁴⁰

Posljednjih godina sve je veća zastupljenost polimernih materijala u medicini čime se proširuje uporaba biopolimera koji su ujedno i biorazgradljivi i biokompatibilni, tako se od biopolimera proizvode razni dijelovi, ali i čitavi umjetni organi koji zamjenjuju funkciju prirodnih. Za medicinske primjene su također razvijeni SMP (e. *shape memory polymers*), a to su biopolimeri koji imaju sposobnost pamćenja određenog oblika. Nakon deformiranja, tj. promjene oblika takvog materijala on se vraća u svoj prvobitan oblik pomoću djelovanja vanjskog faktora kao što su svjetlost, temperatura ili promjena pH vrijednosti otopine u kojoj se nalazi. U medicini se već primjenjuje i biorazgradljivi konac (slika 3.23) za šivanje rana koji nakon što rana zacijeli se razgradi i apsorbira u tijelo bez štetnih posljedica za organizam.⁴¹



Slika 3.23. Biorazgradljivi SMP konac⁴¹

Nadalje, proizvedena je automobilska guma od mikro-čelijaste poliuretanske pjene koja ima manju masu od klasične gume, produljeni vijek trajanja te pruža veću udobnost tijekom vožnje, a nije osjetljiva na oštre predmete te se ne može probušiti.⁴²

Sve je veća primjena polimernih antioksidansa koji su dodatci polimernim materijala u svrhu očuvanja mehaničkih svojstava tijekom životnog ciklusa proizvoda, povećanja otpornosti na atmosferlije te produljenja životnog vijeka.⁴³

Na sveučilištu u Illinoisu je skupina istraživača razvila polimerni materijal koji je osjetljiv na vanjski utjecaj sile te prilikom mehaničkog opterećenja mijenja svoju boju, a ukoliko dođe do preopterećenja pocrveni. Takav bi se polimerni materijal mogao koristiti u proizvodnji užeta, mostova te raznih nosivih konstrukcija, a služio bi kao detektor, te bi upozoravao ukoliko bi došlo do preopterećenja određenog dijela nosive konstrukcije.⁴⁴

4. POSTUPCI PRERADE POLIMERA¹

Postupci proizvodnje polimernih tvorevina dijele se na postupke praoblikovanja, postupke odvajanja, povezivanja, prevlačenja (oslojavanja) i postupke promjene oblika ili preoblikovanja.

4.1. Postupci praoblikovanja

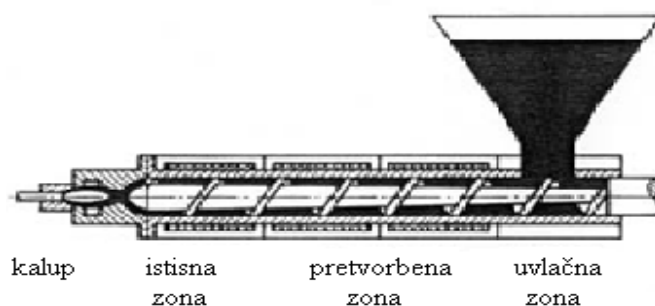
Polimerne tvari i polimerni materijali pretvaraju se u polimerne tvorevine mnogobrojnim reakcijskim i nereakcijskim postupcima. U proizvodnji polimernih tvorevina težište je na postupcima kojima se povezuju čestice, tj. na praoblikovanju.

Prema trajanju pravljenja polimerne tvorevine, postupci praoblikovanja mogu biti kontinuirani i ciklički, a prema popratnoj kemijskoj reakciji reakcijski i nereakcijski.

Praoblikovanje duromera i kaučukovih smjesa te dijela plastomera uvijek je popraćeno kemijskom reakcijom polimeriziranja i/ili umrežavanja. Plastomeri se u načelu praoblikuju nereakcijski.

4.1.1. Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak preradbe polimernih materijala. To je postupak kontinuiranog praoblikovanja protiskivanjem kapljevito polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu, ekstrudat, hlađenjem, polimeriziranjem i/ili umrežavanjem. Osnovni elementi linije za ekstrudiranje su ekstruder (slika 4.1) i alat (tvorilo) za ekstrudiranje.



Slika 4.1. Presjek jednopužnog ekstrudera⁴⁵

Ekstruder služi protiskivanju kapljevito polimera dobivenog omekšavanjem ili otapanjem. Protiskuje se pužnim vijcima, valjcima ili pločama. Najčešći su jednopužni ekstruderi, ali se upotrebljavaju i ekstruderi s dva ili više pužnih vijaka. Ekstruderi koji prevode polimer iz čvrstog u kapljevito stanje nazivaju se plastificirajućim ekstruderima i oni prevladavaju. Ako se polimer dobavlja ekstruderu u obliku kapljevine dobivene omekšavanjem ili otapanjem, takav tip ekstrudera naziva se kapljevinskim.

Pri izboru ekstrudera treba obratiti pozornost na njegove tehničke značajke: broj pužnih vijaka, promjer, omjer duljine prema promjeru te na: vrijeme hlađenja ekstrudata, brzinu izvlačenja, moment vrtnje, obodnu brzinu te specifični utrošak energije.

Koekstrudiranje je poseban oblik ekstrudiranja. Često jedan polimerni materijal ne može svojim svojstvima udovoljiti svim zahtjevima koji se postavljaju pri uporabi, npr. pri izradbi najrazličitije ambalaže. U takvim slučajevima pribjegava se proizvodnji kompozitnih tvorevina, npr. filmova koji sadržavaju od dva do sedam, pa i više slojeva. Takvi kompozitni, koekstrudirani filmovi prave se pomoću posebno konstruiranog alata za koekstrudiranje.

4.1.2. Kalandriranje

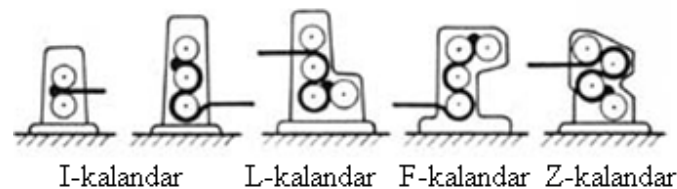
Kalandriranje je kontinuirani postupak pravljenja beskonačnih trakova praoblikovanjem visokoviskoznog kapljastog polimera njegovim propuštanjem između parova valjaka kalandra s namjestivim rasporom. Pri tom valjci pritišću polimer. Tvorevina, kalandrat u obliku traka (poluproizvod), nastaje očvršćivanjem - procesima geliranja i hlađenja, hlađenja ili umreživanja.

Osim smjesa od prirodnog i sintetskog kaučuka, kalandriraju se i plastomeri, pretežno kruti i savitljivi poli(vinil-klorid), kopolimer vinil-klorida, vinil-acetata i celuloznog acetata, te polistiren i polietilen.

Prema debljini, kalandrirani trakovi se razvrstavaju na filmove (do 0,2 mm), folije (0,2 do 2 mm) i ploče (>2 mm).

Najvažniji element linije za kalandriranje jest kalendar. Osnovna zadaća kalandra je da djelovanjem pritiska razvalja na potrebnu debljinu dobavljeni prethodno omekšani polimer.

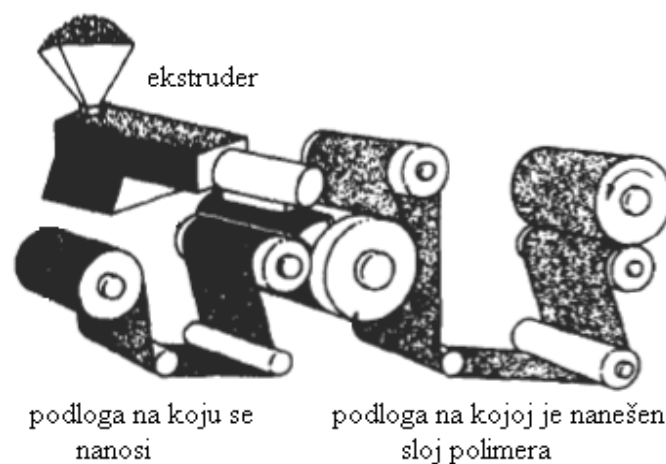
Polimer za kalandriranje priprema se u miješalicama, valjačkim stanovima, gnjetalicama ili ekstruderima. Kalandri se razlikuju prema broju valjaka i njihovom međusobnom položaju. Prema broju valjaka, mogu biti dvovaljčani do peterovaljčanih, a prema položaju valjaka razlikuje se I, F, L, Z i S izvedba (slika 4.2).



Slika 4.2. Poredak i broj valjaka u kalandru⁴⁶

4.1.3. Kontinuirano prevlačenje

Prevlačenje je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu. Podloga je u obliku traka pa to može biti vrlo dug trak papira, metala, tekstila ili nekog drugog tkanja, a tako se mogu proizvoditi i trakovi od polimernog materijala bez podloge. Kao polimerni materijali za prevlačenje prikladni su oni koji mogu tvoriti otopine, disperzije i taljevine, koji se, dakle, mogu lijevati, najčešće kao paste. Postrojenje za prevlačenje sastoji se od uređaja za odmotavanje i namotavanje podloge, dijela za nanošenje polimera, komore za geliranje i valjaka za hlađenje (slika 4.3).



Slika 4.3. Nanošenje polimera na podlogu ekstrudiranjem⁴⁶

4.1.4. Lijevanje

Lijevanje je ciklički postupak praoblikovanja ulijevanjem niskoviskoznih tvari u temperirani kalup. Tvorevina, odljevak, poprima oblik kalupne šupljine bez djelovanja dodatne vanjske sile. Lijevaju se kapljevit monomeri ili već stvoreni polimeri u obliku otopine, disperzije, paste ili niskoviskozne taljevine. Čvrsti polimerni materijal nastaje u kalupu isparavanjem otapala ili tvari za dispergiranje (dispergator), zatim geliranjem, kemijskim reakcijama stvaranja građe, polireakcijama i/ili umrežavanjem.

Jednostavniji postupak praoblikovanja lijevanjem jest lijevanje kapljivitih monomera, koji zatim u kalupu polimeriziraju. Tim se postupkom mogu proizvesti proizvodi od plastomera polistirena, poliamida i poli(metil-metakrilata). Na isti način se lijevaju i elastomeri: poliuretani i silikoni, a kod duromera posebno je prošireno lijevanje epoksida i nezasićenih poliestera te duromernih silikonskih kaučuka. Lijevanjem poliuretanske smjese nastaju pjenasti poliuretanski odljevci.

Poliamidi, polikarbonati, celulozni esteri i eteri mogu se lijevati u obliku otopina. Takve su otopine vrlo niske viskoznosti i prikladne su za lijevanje filmova i folija. Filtrirana otopina može se lijevati na nosač od papira ili tekstila, ali se obično lijeva izravno na rotirajući metalni bubanj. Otapalo zatim isparuje, a polimerni se materijal očvršćuje u trak željene debljine.

Šuplji cilindrični predmeti (cijevi) mogu se proizvoditi centrifugalnim lijevanjem. Šuplji zatvoreni predmeti proizvode se na sličan način, rotacijskim lijevanjem (pritom zagrijani kalup rotira u različitim smjerovima pa smjesa u kalupu potpuno i jednoliko prione uz njegovu stijenu).

4.1.5. Srašćivanje u kalupu

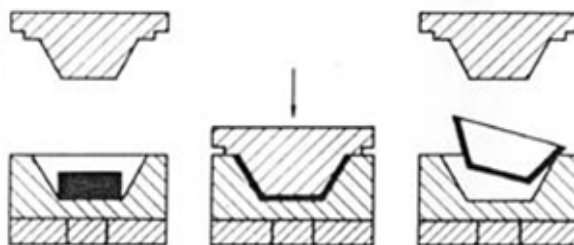
To je postupak cikličkog praoblikovanja polimernih prahova u kalupnoj šupljini spajanjem njihovih čestica pri povišenoj temperaturi (sinteriranje). Ono se u prvome redu primjenjuje za preradbu polimernih materijala koji i pri temperaturi višoj od tališta ne stvaraju izrazitu niskoviskoznu taljevinu (npr. visokomolekulni polietilen ili poli(tetrafluoretilen)). Kalupi se pune prahom, zatvaraju i zagrijavaju do potpunog rastaljivanja praha, a nakon hlađenja vade se čvrsti kompaktni izratci. Razlikuju se postupci nasipnog srašćivanja i rotacijskog srašćivanja.

4.1.6. Prešanje

To je zajednički naziv za skupinu vrlo važnih cikličkih postupaka praoblikovanja polimera. Razlikuju se izravno, posredno i injekcijsko prešanje. Izravno se prešaju duromeri, elastomeri i plastomeri, posredno, duromeri i elastomeri, a injekcijski, plastomeri, duromeri i elastomeri.

Izravno prešanje je ciklički postupak praoblikovanja u kojem se polimer u obliku praha (duromeri), pripremka (duromeri i elastomeri) ili granulata (plastomeri) stavlja u otvorenu, temperiranu kalupnu šupljinu. Pritom se zatvara kalup, čime je omogućeno istodobno djelovanje pritiska i topline na tvar radi postizanja oblića kalupne šupljine. Tvorevina, otpresak, očvrstnula polireakcijom i umrežavanjem (duromeri), umrežavanjem (elastomeri) ili hlađenjem (plastomeri), postaje podobna za vađenje iz kalupne šupljine.

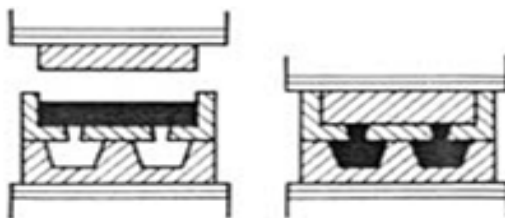
Izravno prešanje duromera i elastomera obilježeno je brojnim nedostacima (npr. nemogućnost točnog doziranja, potreba za otplinjavanjem kalupne šupljine itd.), a njihovo djelomično uklanjanje omogućuje posredno prešanje. Posrednim prešanjem postižu se bolja svojstva i povisuje dimenzijska stabilnost otpreska uz istodobno skraćivanje ciklusa. Na slici 4.4 je prikazan shematski prikaz izravnog prešanja.



Slika 4.4. Prikaz izravnog prešanja⁴⁶

Posredno prešanje je ciklički postupak praoblikovanja ubrizgavanjem polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz komore za ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Nakon završene polireakcije i/ili umreživanja, tvorevina (otpresak) postaje podobna za potiskivanje iz kalupne šupljine. Iz te definicije proizlazi da je posredno prešanje inačica injekcijskog prešanja

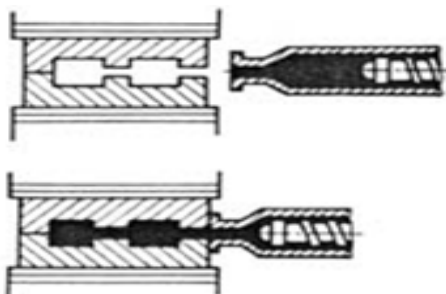
duromernih pretpolimera (smjesa smole i dodataka) i kaučukovih smjesa. Slika 4.5 prikazuje shematski prikaz neposrednog prešanja.



Slika 4.5. Prikaz neposrednog prešanja⁴⁶

Injekcijsko prešanje je najvažniji ciklički postupak preradbe polimera. To je ciklički postupak praobliskovanja ubrizgavanjem polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz jedinice za pripremu i ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Nakon polireakcije i/ili umreživanja, geliranja i/ili hlađenja otpresak postaje podoban za vađenje iz kalupne šupljine. Injekcijsko prešanje se može automatizirati i prikladno je za proizvodnju otpresaka visoke dimenzijske stabilnosti i kompliciranosti. Svaki sustav za injekcijsko prešanje mora ispuniti ove funkcije: pripremanje tvari potrebne smične viskoznosti, ubrizgavanje, stvaranje praobliska pri propisanoj temperaturi elementa koji stvara obličje otpreska, kalupne šupljine.

Sustav za injekcijsko prešanje plastomernih taljevina čine ubrizgavalica, kalup i temperiralo kalupa. Injekcijsko prešanje duromernih pretpolimera je razvojem bitno proširilo područje njihove primjene kao npr. proizvodnja otpresaka debelih stijenki. Za injekcijsko prešanje duromernih taljevina može se upotrijebiti stroj koji služi i za injekcijsko prešanje plastomera. Na slici 4.6 je prikazan shematski prikaz injekcijskog prešanja.



Slika 4.6. Prikaz injekcijskog prešanja⁴⁶

4.2. Postupci preoblikovanja

Najvažniji postupci preoblikovanja su toplo i hladno oblikovanje, puhanje, izvlačenje i stezanje. Osnovni je cilj promjena oblika priprema, uz eventualno očvršćivanje. Pretežno se preoblikuju plastomeri. Mogu se preoblikovati i umreživi polimeri, ali proces preoblikovanja prethodi polimeriziranju i/ili umrežavanju (stvaranje materijala). Preoblikovanje pretpostavlja da postoji pripremak dobiven jednim od postupaka praoblikovanja.

4.2.1. Oblikovanje

Ciklički postupak obradbe polimera tijekom kojega se bez odvajanja čestica mijenja oblik priprema (ploča, folija, filmova) jest preoblikovanje. Postignuti oblik mora se učvrstiti hlađenjem ili umrežavanjem. Preoblikovati se može u toplom i hladnom stanju, a pretežni dio postupaka namijenjen je preoblikovanju plastomera.

Za *toplo oblikovanje* prikladni su: polistiren (kompaktan i pjenast), terpolimer akrilonitril/butadien/stiren, polietilen niske i visoke gustoće, polipropilen, poli(metil-metakrilat), stiren/butadien, celulozni acetat, celulozni aceto-butirat, poli(vinil-klorid) i drugi plastomeri. Kao pripremi za toplo oblikovanje pretežno služe filmovi, folije ili ploče izrezane iz ekstrudiranih ili kalandriranih trakova. Da bi se mogao toplo oblikovati, pripremak mora biti u gumastom stanju. Od postupaka toplog oblikovanja najproširenije je razvlačenje.

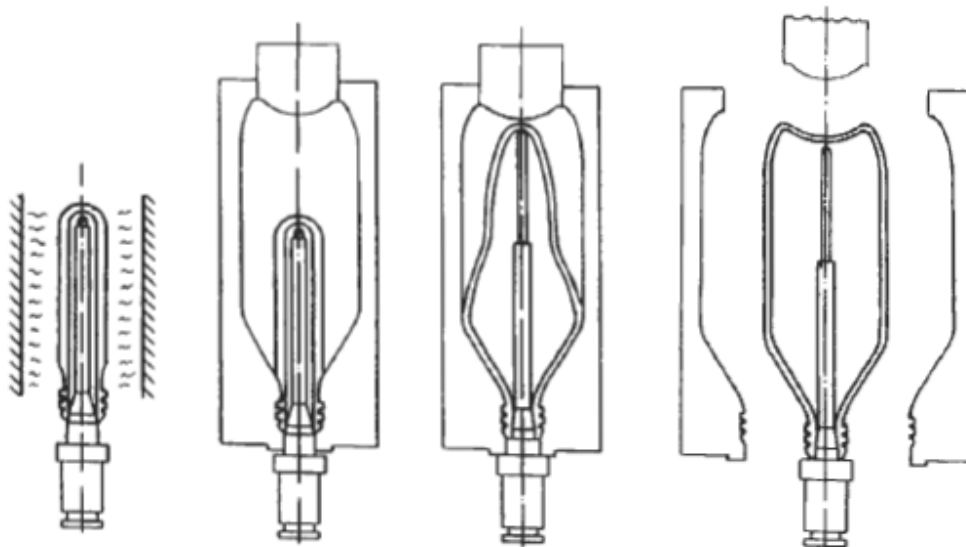
Hladno oblikovanje temelji se na hladnom tečenju materijala. Za to su potrebna dovoljno visoka mehanička naprezanja, da bi se ostvarila plastična deformacija. Materijal prikladan za hladno oblikovanje ne smije biti krhak i mora imati visok modul rasteznosti. To su duktilni (razvlačivi) materijali poput polietilena, polipropilena, polikarbonata, poli(vinil-klorida), terpolimera akrilonitril/butadien/stiren, poli(oksimetilen), poliamida i celuloznog acetata. Oblikovati se može pri sobnoj temperaturi, i to valjanjem, dubokim vučenjem, prešanjem, istiskivanjem i izvlačenjem, ili pri temperaturama nižim od tališta kristalita.

4.2.2. Puhanje šupljih tijela

To je ciklički postupak preoblikovanja priprema djelovanjem stlačenog zraka u tvorevinu, šuplje tijelo koje učvršćuje svoj oblik hlađenjem. Puhanje je postupak namjenjen izradbi zatvorenih šupljih tijela ili otvorenih na jednom kraju. Priprema za izradu šupljih tijela se dobiva procesom ekstrudiranja ili injekcijskog prešanja.

Ekstruzijsko puhanje je postupak puhanja koji se najčešće primjenjuje za izradbu proizvoda od mnogih plastomera, kao što su poliolefini, terpolimer akrilonitril/butadien/stiren, kruti i savitljivi poli(vinil-klorid), poliamidi te neki elastoplastomeri. Poluproizvod prve faze ekstruzijskog puhanja (priprema) dobiva se iz ekstrudera u obliku gipke cijevi-crijeva. Dio cijevi zatim se okružuje kalupom izrađenim od lakog metala radi djelotvornog odvođenja topline. Kalup se zatvara i pritom se jedan kraj cijevastog priprema, obično donji, kalupom prignječi i zavari. Na drugom se kraju priprema odreže i u njega ulazi puhalo. Utiskivanjem puhala oblikuje se grlo budućeg proizvoda. Kroz puhalo se zatim upuhuje stlačeni zrak pod tlakom do 1 Mpa, koji cijev širi i potiskuje do stijenki kalupa. Kalup mora biti tako izrađen da se lako može ukloniti zrak koji se prije upuhivanja nalazio u prostoru između cijevi i zatvorenog kalupa. Hlađenje proizvoda često dugo traje, a kako bi se to ubrzalo, umjesto stlačenog zraka puhalo se može dovoditi i ukapljeni ugljikov dioksid ili dušik.

Injekcijsko puhanje je postupak puhanja koji se primjenjuje pri izradbi šupljih tijela nepropusnih za plinove i kvalitetne površine. Takvi se proizvodi većinom upotrebljavaju u medicini i kozmetici, a služe i za izradbu različitih posuda za pakiranje. Injekcijskim puhanjem prerađuju se polistiren, poli(vinil-klorid), poliakrilonitril, polikarbonat i polipropilen, a posljednjih godina je posebno porasla primjena poli(etilen-tereftalata), popularnog PET-a za izradbu boca za gazirana pića. Injekcijsko se puhanje također sastoji od dvije radne faze, u prvoj fazi se priprema izrađuje injekcijskim prešanjem. Taljevina se ubrizgava u kalup, gdje se nalazi jezgreno puhalo. Nakon završenog procesa injekcijskog prešanja otpresak ostaje na jezgri i prenosi se najčešće okretanjem jezgre, u kalup za puhanje. Kroz jezgru puhala upuhuje se zatim stlačeni zrak i proizvod se dalje oblikuje kao što je opisano za ekstruzijsko puhanje. Međutim, za razliku od ekstruzijskog puhanja, proizvodi injekcijskog puhanja kvalitetnije su površine jer nemaju zavarenih rubova, pa zbog toga nema ni srha niti otpadnog materijala. Na slici 4.7 je prikazan postupak injekcijskog puhanja.



Slika 4.7. Postupak injekcijskog puhanja⁴⁶

4.2.3. Izvlačenje

Izvlačenje je postupak preoblikovanja neorijetiranog priprema (npr. filma). Orijentiranjem makromolekulnog klupka priprema u smjeru djelovanja rasteznog napreznja postiže se usmjerena struktura i povišuje čvrstoća. Pritom se pripremak produlji nekoliko puta. Postignuto orijetirano stanje mora se zadržati zagrijavanjem izvučenog priprema iznad staklišta amorfniha i tališta kristalastih plastomera, neposredno nakon izvlačenja. Postupak se primjenjuje za povišenje čvrstoće vlakana, niti, vrpce ili trakova.

4.2.4. Stezanje

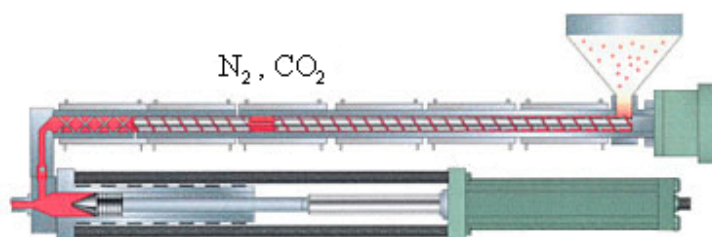
Stezanje je postupak preoblikovanja tijekom kojeg se zagrijavanjem prethodno orijetiranog priprema teži opetovanoj, ali djelomičnoj uspostavi prirodnog stanja, molekulnog klupka, dezorijetacije. Ovaj postupak je pogodan za proizvodnju cijevi sa unutarnjim navojem.

4.3. Proizvodnja šupljikavih polimernih tvorevina

Šupljikave tvorevine mogu biti s jednom i velikim brojem šupljina. Šupljikave tvorevine s jednom šupljinom prave se namjenski razvijenim postupcima injekcijskog prešanja pomoću kapljevina ili plina. Postupci injekcijskog prešanja pomoću plina su stariji i češći. Istodobno sve važniji postaju postupci injekcijskog prešanja kapljevitim pjenilima, osobito vodom. Šupljikave tvorevine s mnogo šupljina, ćelija, nazivaju se pjenaste tvorevine.

Pjenaste tvorevine mogu biti s definiranom jednom (npr. pjenasta umjetna koža), dvije (poliuretanske ploče) ili tri dimenzije (polistirenski ambalažni otpjenci). Pjenaste polimerne tvorevine strukturom se bitno razlikuju od ostalih. Njihov se kostur sastoji od finih membrana, što su ujedno i stijenke ćelija raspoređenih po cijeloj tvorevini. Ćelije su ispunjene zrakom ili nekim drugim plinom i mogu biti različitih veličina, otvorene ili zatvorene.

Ćelije se najčešće stvaraju pomoću pjenila koje se dodaje reakcijskoj smjesi (npr. poliuretanske pjene), pri lančanoj polimerizaciji (npr. polistiren) ili tijekom praoblikovanja. Čvrsta pjenila otpuštaju plin (ugljkov dioksid) pri temperaturi preradbe. Kapljevite tvari, npr. niskovrijući ugljikovodici i halogenirani ugljikovodici, topljive su u smjesi, a pri temperaturama preradbe isparuju. Plinovita pjenila (dušik, ugljični dioksid) upuhuju se pod tlakom u rastaljeni materijal ili polimerizirajuću tvar (slika 4.8), a mogu se u reakcijskoj smjesi pojaviti i kao jedan od proizvoda reakcije polimerizacije.



Slika 4.8. Injekcijsko prešanje pjenastih tvorevina⁴⁷

Među pjenastim polimernim tvorevinama najvažnije su one od poliuretana, polistirena, poli(vinil-klorida) i polietilena, poli(etil-tereftalata), karbamidnih i fenol-formaldehidnih smjesa elastomera.

Najvažnija su svojstva polimernih pjena niska gustoća, niska toplinska provodnost, vrlo niski specifični toplinski kapacitet, pogodna mehanička svojstva, visoka kemijska postojanost, dobra zvučna izolacija, izvrsna i raznovrsna obradljivost. Posebno je važno svojstvo sposobnost apsorpcije visoke razine energije bez prenošenja na podlogu pod utjecajem stlačenog plina. To omogućuje uporabu pjenastih tvorevina kao ambalaže za pakiranje najosjetljivijih uređaja. Neka od svojstava pjenastih tvorevina mogu se poboljšati raznim dodatcima, npr. ojačavalima, odnosno čelijske su ispunjene staklenim ili plastičnim kuglicama.

Pjenaste tvorevine se razlikuju prema stupnju krutosti tako imamo krute, savitljive i polusavitljive pjenaste tvorevine.

Kod plastomernih pjenastih tvorevina razlikuju se one visoke i niske gustoće. Visoke su gustoće one tvorevine kojih je gustoća 75 do 90 % kompaktnog materijala i rabe se za trajnije konstrukcijske dijelove. Za zvučne i toplinske barijere, apsorpiranje udaraca ili gdje je potrebna plutavost (pomorska tehnika) rabe se pjenaste tvorevine niske gustoće. One mogu biti krute ili savitljive, gustoće 10 do 20 % kompaktnog proizvoda.

Polimerne pjene prave se od reakcijski sposobnih sastojaka, plastomerne taljevine ili pjenećih čestica. Postupci proizvodnje temelje se na mehaničkom miješanju ili komešanju, kemijskim procesima stvaranja ćelija pomoću reakcijskih tvari koje stvaraju plinove i fizičkim postupcima (otapanjem inertnih plinova u polimeru, isparavanjem kapljevitoj sastojka tijekom razvijanja topline).

Polimerne pjenaste tvorevine prave se cikličkim ili kontinuiranim postupcima praoblikovanja, uz kemijsku reakciju ili bez nje. Pjenaste tvorevine mogu biti poluproizvodi (npr. ekstrudirani trakovi ili profili) ili izratci (blokovi, otpjenci). Najvažniji postupci pravljenja pjenastih tvorevina su: ekstrudiranje (PUR, PS, PE, PVC itd.), injekcijsko prešanje (PS, PUR), parno pjenjenje (PS, PE, EP, PF), srašćivanje (PS, PE, PTFE). Primjenjuju se još i postupci: štrcanje, izravno prešanje, kalandriranje, zapjenjivanje i ispiranje.

4.4. Proizvodnja polimernih kompozitnih tvorevina

Polimernim kompozitnim tvorevinama, skraćeno polimerni kompoziti, nazivaju se proizvodi definiranoga geometrijskog oblika, načinjeni od najmanje dvije tvari, polimerne matrice i tvari koja u pravilu povisuje čvrstoću i krutost tvorevine. Kompoziti se mogu konstruirati različitim odabirom vrste, količine i orijentacije ugrađenih ojačavala. Ojačavaju se duromeri, elastomeri i plastomeri.

Svaki kompozit se sastoji od polimerne matrice i tvari za ojačanje (ojačavala). Po strukturi, polimerni kompoziti mogu biti sa česticama, vlaknasti te kompoziti s vlaknima i česticama i multifleksibilni kompoziti (kompozicija homogenih i nehomogenih pločastih kompozita).

Najčešći su oblik ojačavala vlakna, kuglaste čestice i kuglice. Najproširenija su staklena vlakna, osim njih postoje još ugljična, borova, aramidna i metalna vlakna.

Među najvažnije postupke proizvodnje kompozitnih tvorevina ubrajaju se različita laminiranja, namotavanje, pultrudiranje, štrcanje, centrifugalno lijevanje, prešanje itd.

4.4.1. Dodirni (ručni) postupak laminiranja

To je najstariji postupak, posebno prikladan za male proizvodne serije srednjih do vrlo velikih izradaka. Stlačivanje i oblikovanje obavlja se ručno i relativno je jednostavno.

Na kalup premazan tvari za lakše odvajanje najprije se kistom nanosi sloj smole spremne za polireakciju uz umrežavanje, ali bez ojačavala i punila. Zatim se redom nanose slojevi staklenog mata ili tkanine natopljeni hladno umrežavajućom smolom, a valjkom se istiskuje zrak zadržan između slojeva. Smola bez ojačavala i punila čini i završni sloj u debljini dovoljnoj da pokrije stakleno ojačanje. Tako se dobije slojeviti izradak, laminat. Kalupi za ručno laminiranje otvoreni su i nastoje se graditi jednostavno i od jeftinog materijala, od drva ili nekog polimernog materijala, rjeđe od metala. Međutim, takvi se kalupi mnogo brže troše i ne mogu se upotrebljavati u proizvodnji za više izradaka.

4.4.2. Namotavanje

Namotavanje je relativno jednostavan postupak u kojem se pojas kontinuiranih ojačavajućih tkanja namotava oko rotirajuće jezgre i očvršćuje kako bi se proizvela šuplja zatvorena tijela. Proces namotavanja obavlja se pomoću posebno konstruiranih naprava. Naprave koje mogu imati do šest stupnjeva slobode gibanja omogućuju kontrolu različitih parametara postupka namotavanja, uključujući brzinu i kut namotavanja, temperaturu smole i napetost vlakana. Vlakna (ili ojačani pojasevi) se namotavaju oko jezgre u obliku susjednih pojasa ponavljajućih uzoraka dok se ne prekrije čitava jezgra. Nakon toga, namotavanje se nastavlja postavljanjem novih slojeva. Novi slojevi često se namotavaju pod drugačijim kutom, a namotavaju se sve dok se ne postigne željeni broj slojeva. Kut namotavanja se mijenja u odnosu na os jezgre. Namotavanje koje se provodi pod kutom od oko 90° naziva se obodno namotavanje, a namotavanje pod ostalim kutovima naziva se vijčano namotavanje.

Namotavanje može biti mokro ili suho, ali u oba slučaja metoda namotavanja je vrlo slična.

Ako vlakna prije procesa namotavanja prolaze kroz kupku od smole, postupak se naziva mokro namotavanje. Ako se rabe vlakna impregnirana slojem smole, proces se naziva suho namotavanje.

Od svih postupaka namotavanja, najčešće se primjenjuje mokro namotavanje. Uobičajeno, kod mokrog namotavanja očvršćivanje se odvija na povišenim temperaturama bez povišavanja tlaka. Kod suhog namotavanje često se proces očvršćivanja obavlja u tlačnom kotlu. Postupak proizvodnje završava odvajanjem jezgre od proizvedenog dijela.

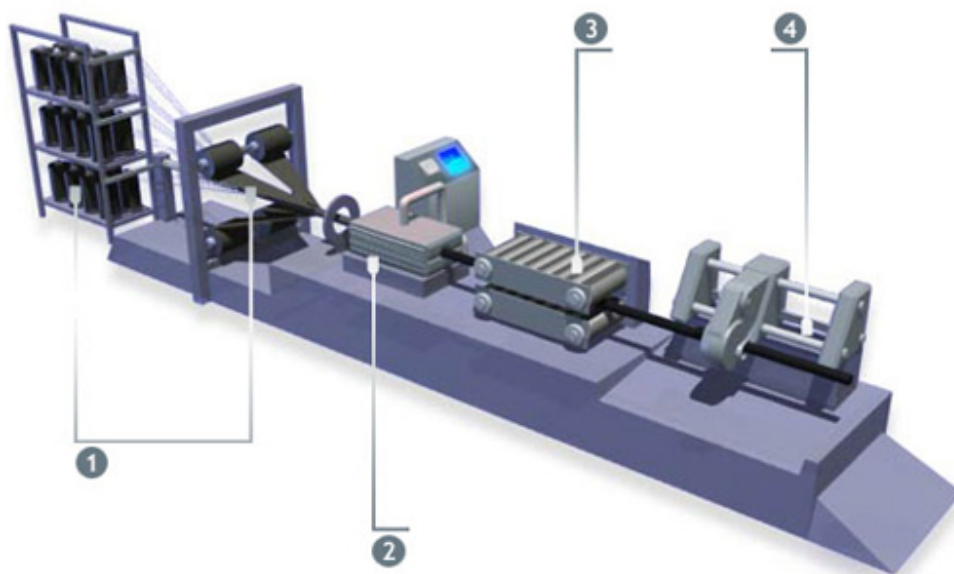
Proizvodi namotavanja mogu biti obični cilindri, cijevi ili tube. Promjeri proizvoda variraju od nekoliko centimetara do nekoliko metara.

U postupku namotavanja mogu se koristiti i duromerna i plastomerna matrica, a najčešće se primjenjuje epoksidna smola, te nezasićene poliesterske i vinil-esterske smole.

Staklena, ugljična i aramidna vlakna najčešće se upotrebljavaju kao ojačanja u postupku namotavanja. Postupak namotavanja primjenjuje se u civilnoj, vojnoj i svemirskoj industriji.

4.4.3. Pultrudiranje

Povlačno ekstrudiranje ili pultrudiranje prikladno je za masovnu izradbu jednoosnih punila ili šupljih beskonačnih profila. Struk i stakleno pletivo natapaju se smolom, prolaze kroz mlaznicu za oblikovanje, zagrijavaju se u protočnoj stazi i uz polireakciju umrežuju. Povlačni valjci izvlače izradak koji se zatim reže na potrebnu duljinu. Na slici 4.9 je prikazana jedinica za pultrudiranje.



Slika 4.9. Pultrudiranje: 1 - stakleno vlakno, 2 - alat za oblikovanje sa smolom,
3 - jedinica za povlačenje, 4 – pila⁴⁸

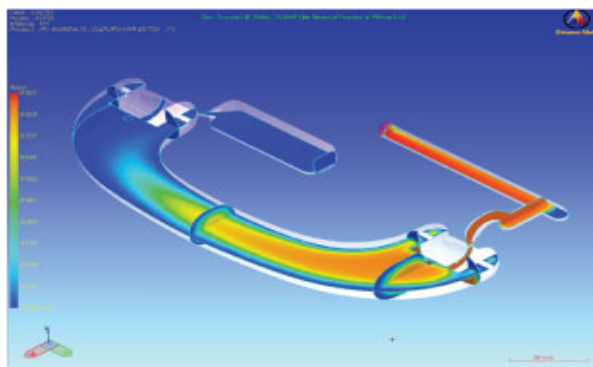
5. TRENDOWI U RAZVOJU POSTUPAKA I OPREME

Ekonomski zahtjevi, zakoni o zaštiti okoliša, niski troškovi proizvodnje, skraćanje vremena od dizajna proizvoda pa do njegovog izlaska na tržište, zahtjevi su koji tjeraju proizvođače da proizvode kvalitetnije, jeftinije i brže.⁴⁹

Današnji proizvođači kako bi zadržali konkurentnost na tržištu neminovno trebaju ispunjavati zahtjeve koji se stavljaju pred njih, a to su: smanjenje troškova proizvodnje, smanjenje cijene proizvoda, ušteda na masi proizvoda, jednostavnija proizvodnja i montaža, veća kvaliteta i dulji vijek trajanja proizvoda, funkcionalnost proizvoda, poboljšani izgled, jednostavan dizajn, mogućnost recikliranja proizvoda, smanjenje utjecaja proizvodnje na zagađenje okoliša i dr.⁴⁹

Zbog tih sve većih zahtjeva proizvođači nastoje koristiti materijale, proizvodne postupke i opremu koja je u skladu sa zadanim zahtjevima te koja će skratiti proizvodni ciklus, proizvoditi kvalitetnije proizvode, imati manji utrošak energije, manje zagađivati okoliš, a sve će to rezultirati smanjenjem cijene samog proizvoda.⁵⁰

Primjer jednog takvog novog postupka proizvodnje je injekcijsko prešanje potpomognuto fluidom (vodom, plinom), (slika 5.1). Fluidom potpomognuto injekcijsko prešanje je postupak injekcijskog prešanja za proizvodnju dijelova sa unutarnjim šupljinama ili šupljih dijelova. Kalupna šupljina se ispunjava rastaljenim polimerom, zatim se fluid (voda, plin) pomoću posebnih mlaznica pod visokim tlakom ubrizgava u rastaljeni polimer tvoreći šupljinu i pritišće polimer o stijenke kalupa, a tlak se održava sve dok polimer ne očvrsne. Na kraju ciklusa se fluid vadi iz kalupa i tako nastaje šuplji proizvod.⁵⁰



Slika 5.1. Simulacija procesa injekcijskog prešanja potpomognutog plinom (e. *gas assisted injection moulding, GAIM*)⁵⁰

Inačice ovog proizvodnog postupka su GAIM (e. *gas assisted injection moulding*) koji upotrebljava plin kao fluid, te WAIM (e. *water assisted injection moulding*) gdje se kao fluid upotrebljava voda. Prednosti ovog postupka nad konvencionalnim postupkom su: kraći ciklus proizvodnje, bolja kvaliteta površine, manje skupljanje materijala uslijed hlađenja te manja masa proizvoda.⁵⁰

Kod ekstrudiranja se sve više koriste visokobrzinski jednopužni ekstruderi kod kojih se pužni vijak okreće i do 1 500 okretaja/minuti što je do 10 puta brže od uobičajenih ekstrudera, a što rezultira ubrzavanjem procesa do 10 puta te 10 - 15 % uštede energije, ali zahtjeva brže i efikasnije hlađenje.⁵¹

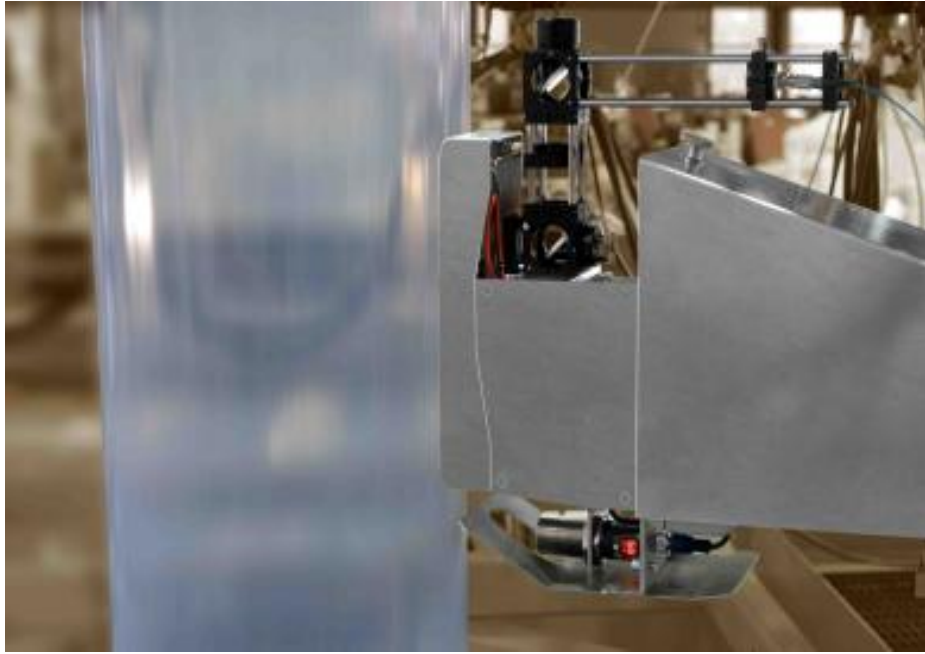
Razvijaju se i uvode u proizvodnju postupci i metode koji koriste puno manje energije tako se razvio postupak kontinuiranog miješanja polimera i dodataka koji troše znatno manje energije, nadalje razvija se postupak sušenja polimernog granulata higroskopskih polimera pomoću infracrvenog zračenja što rezultira uštedom energije. Nadalje, razvija se i postupak zagrijavanja polimera pomoću UV-zračenja koji koristi do 66 % manje energije od konvencionalnog zagrijavanja pomoću topline i ubrzava postupak zagrijavanja do 7 puta. Razvijena je i nova tehnologija temperiranja/hlađenja kalupa nazvana RTC (e. *rapid temperature cycling*) i rezultira znatnim poboljšanjima kao što je eliminacija vidljive linije zavora, kvalitetnijom površinom proizvoda, dužih puteva tečenja na nižim tlakovima te smanjenim unutarnjim naprezanjima.⁵²

Novi strojevi za injekcijsko prešanje koriste 12 % manje energije od prethodnih strojeva istih performansi. Sve se više koriste električni strojevi za injekcijsko prešanje koji su puno ekonomičniji od konvencionalnih hidrauličkih strojeva.⁵²

Novi postupak koji je nastao kombinacijom ekstrudiranja i injekcijskog prešanja nazvan je *EXJECTION* te objedinjuje prednosti ekstrudiranja i injekcijskog prešanja u jednom postupku.⁵²

Razvijen je novi sustav koji mjeri i prati trenutnu potrošnju energije strojeva te sprječava gubitke energije. Implementacijom jednog ovakvog sustava smanjuje se potrošnja energije te emisija CO₂.⁵³

Razvijena je nova tehnologija za precizno mjerenje višeslojnih polimernih filmova. Ovaj sustav mjerenja se zasniva na interferometrijskim senzorima i koristi infracrveno svjetlo za uočavanje promjena indeksa loma kroz slojeve polimernog filma (slika 5.2).⁵⁴

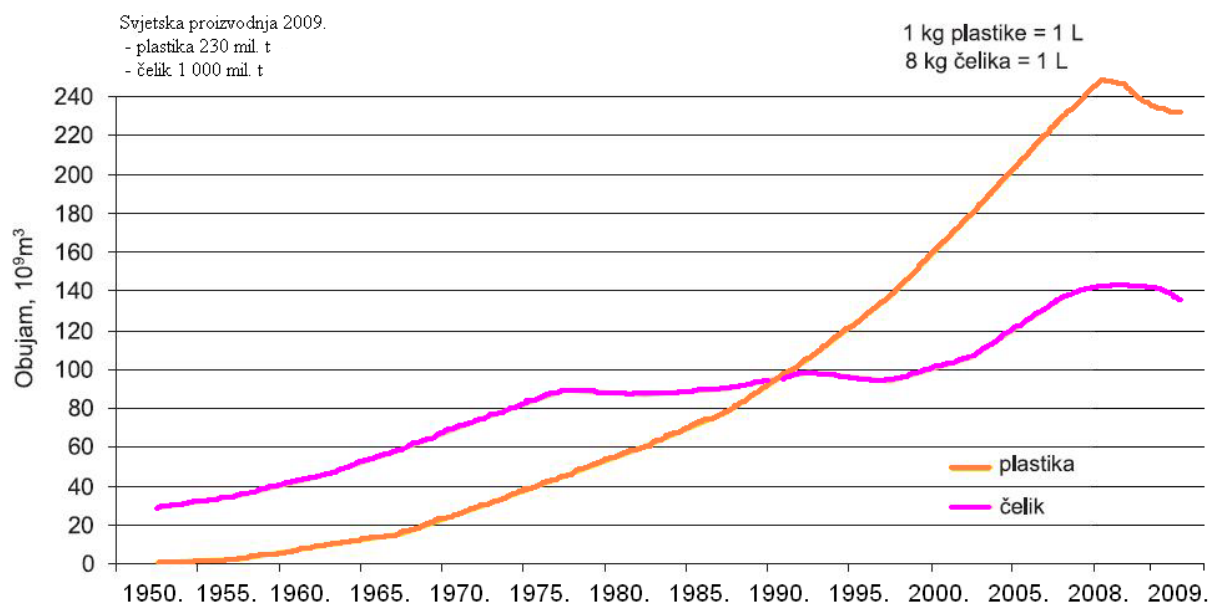


Slika 5.2. Senzori za precizno mjerenje višeslojnih filmova⁵⁴

Razvija se i nova strategija koja objedinjuje upotrebu materijala, ekonomičnost, ekološkičnost, dizajn, proizvodnju, recikliranje i životni ciklus polimernih proizvoda, a nazvana je *EcoDesign*. *EcoDesign* je strategija koja se primjenjuje kod proizvodnje novih polimernih proizvoda u svrhu očuvanja prirodnih resursa za buduće generacije (upotreba što manje količine materijala, energije itd.), očuvanja ozonskog omotača, smanjenja onečišćenja okoliša, smanjenja globalnog zatopljenja, proizvodnje jeftinijih i kvalitetnijih proizvoda, te biorazgradljivih proizvoda.⁵⁵

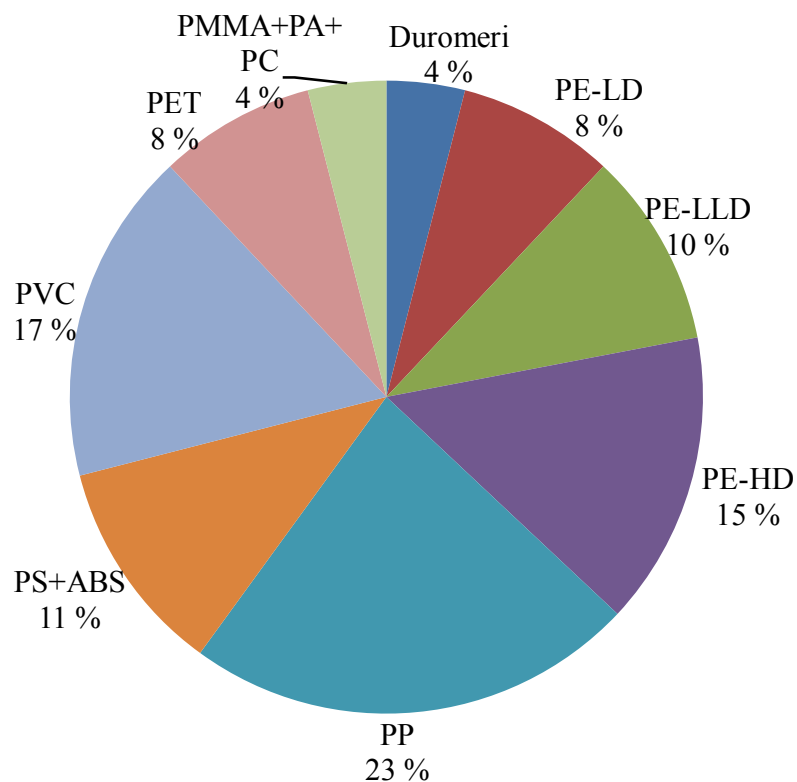
6. SVJETSKA PLASTIČARSKA I GUMARSKA INDUSTRIJA

Slika 6.1 prikazuje usporedbu kretanja svjetske proizvodnje plastike i čelika u razdoblju od 1950. do 2009. godine iz koje je vidljiv kontinuirani rast proizvodnje plastike sve do 2008. godine kad nastupa globalna recesijska kriza zbog koje je smanjena proizvodnja plastike. Ukupna svjetska proizvodnja plastike u 2009. godini je iznosila 230 milijuna tona, a čelika 1 000 milijuna tona.^{56,57}



Slika 6.1. Usporedba kretanja svjetske proizvodnje plastike i čelika u razdoblju od 1950. do 2009. godine.^{56,57,58}

Ukupna predviđena svjetska potrošnja polimera u 2010. godini je 238 milijuna tona (slika 6.2). Najveći udio u svjetskoj potrošnji polimera zauzimaju poliolefini sa udjelom od 56 %, od čega se 23 % odnosi na udio polipropilena (PP), 15 % na udio polietilena visoke gustoće (PE-HD), 10 % na linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD), te 8 % na polietilen niske gustoće (PE-LD). Predviđa se da će potrošnja PVC-a u 2010. godini imati udio od 17 % u ukupnoj svjetskoj potrošnji polimernih materijala, što iznosi oko 40 milijuna tona. Predviđen udio PET-a u ukupnoj svjetskoj potrošnji polimera u 2010. godini iznosi 8 % što bi odgovaralo količini od oko 2 milijuna tona.⁵⁸



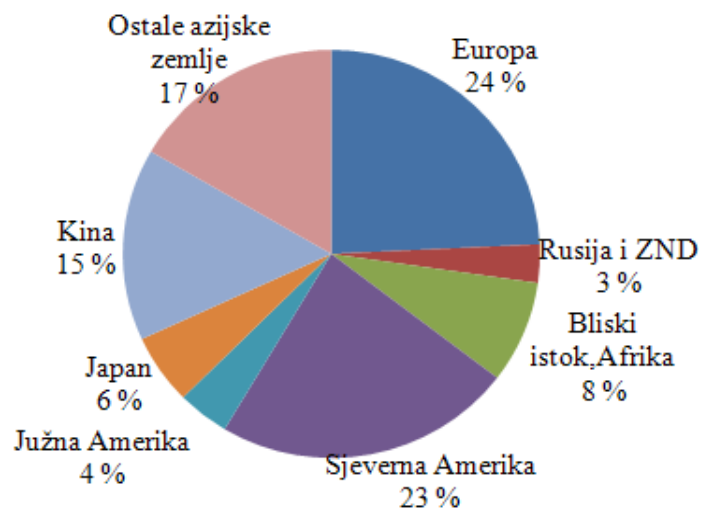
Slika 6.2. Predviđanje udjela potrošnje pojedinih vrsta plastičnih materijala u svijetu u 2010. godini (ukupno 238 milijuna tona)⁵⁸

Tržište PS-a, PS-E-a i ABS-a će rasti sporije nego svjetska ekonomija te se predviđa da će u 2010. godini imati udio 11 % od ukupne svjetske potrošnje polimernih materijala. Tržište konstrukcijskih plastomera (PMMA, PA, PC) imaju relativno mali tržišni udio zbog visoke cijene u odnosu na širokoprimjenjive plastomere te bi njihov udio u ukupnoj svjetskoj potrošnji polimera u 2010. godini trebao iznositi 4 %. Tablica 6.1 prikazuje predviđanje potrošnje pojedinih vrsta plastičnih materijala u svijetu za 2010. i 2015. godinu.⁵⁸

Tablica 6.1. Predviđanje potrošnje pojedinih vrsta plastičnih materijala u svijetu za 2010. i 2015. godinu.⁵⁸

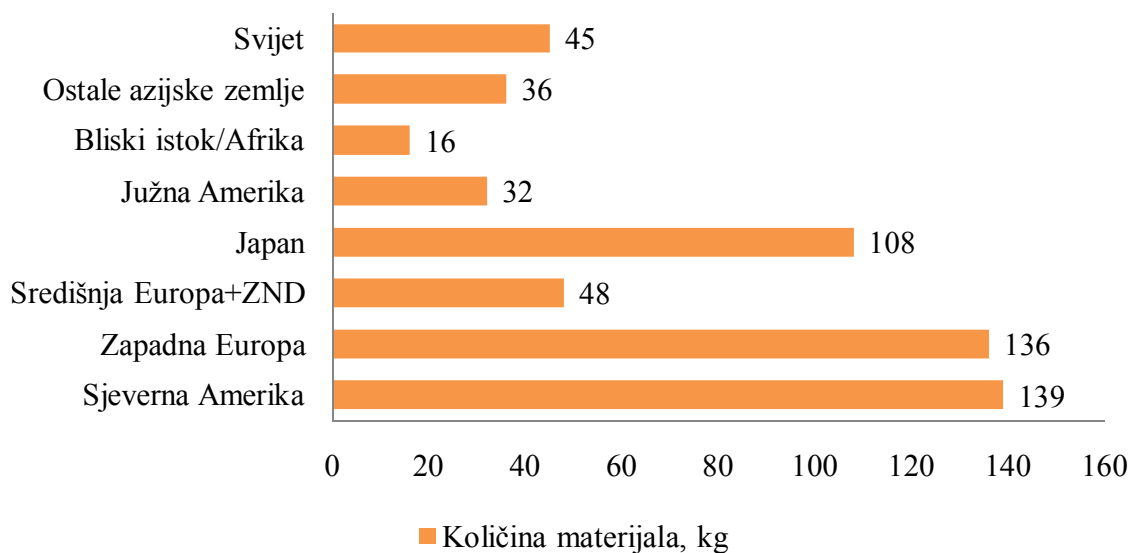
Materijal	Predviđena količina u mil. tona	
	2010.	2015.
PE-LD	19	21
PE-LLD	24	33
PE-HD	36	46
PP	53	69
PS+PS-E+ABS	27	31
PVC	40	42
PET	20	30
PMMA+PA+PC	10	13
Duromeri	9	11
Ukupno	238	296

Svjetsko tržište plastike je bilo podijeljeno na velike proizvođače iz SAD-a, Zapadne Europe i Japana već duže vrijeme sve do prije nekoliko godina kada dolazi do povećanja životnog standarda zemalja istočne Azije. Tako Kina ima najveći rast udjela potrošnje u ukupnoj svjetskoj potrošnji polimernih materijala koji je predviđen da će iznositi 25 % u 2015. godini. Slika 6.3 prikazuje potrošnju plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini.



Slika 6.3. Potrošnja plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini (ukupno 230 milijuna tona)⁵⁹

Slika 6.4 prikazuje predviđanje potrošnje plastičnih materijala po stanovniku (u kilogramima) za 2015. godinu.⁶⁰



Slika 6.4. Predviđanje potrošnje plastičnih materijala po stanovniku za 2015. godinu⁶⁰

Tablica 6.2 prikazuje potrošene količine plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini te predviđanje za 2010. i 2015. godinu⁵⁹

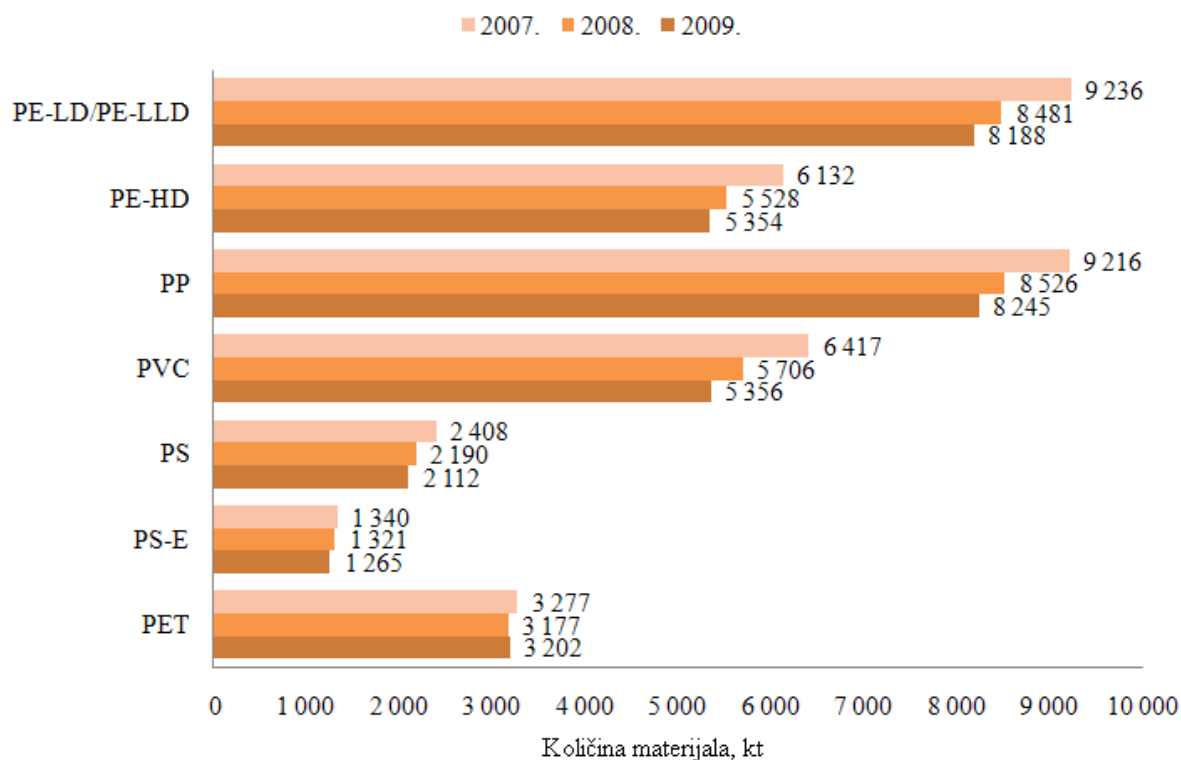
Tablica 6.2. Potrošene količine plastičnih materijala po pojedinim zemljama i regijama u svijetu u 2009. godini te predviđanje za 2010. i 2015. godinu⁵⁹

Zemlja ili regija	2009.	Predviđena količina u mil. tona	
		2010.	2015.
Sjeverna Amerika	53	49	56
Južna Amerika	9	13	16
Europa	55	52	61
Rusija i ZND	7	8	11
Afrika	8	6	8
Bliski istok	11	7	10
Kina	36	55	73
Japan	13	11	12
Ostale Azijske	38	25	35
Ukupno	230	238	296

Što se tiče izvoza i uvoza plastičnih materijala u 2007. godini, u Europi je zabilježen veći uvoz u odnosu na izvoz u količini od 4,5 milijuna tona plastičnih materijala, od čega se najviše izvoze poliolefini (PE i PP), a najviše se uvozi PET i PVC. Bliski istok bilježi pozitivnu uvozno-izvoznju bilancu od 2,5 milijuna tona, isto vrijedi i za zemlje Dalekog istoka koji izvoze 1,7 milijuna tona plastičnih materijala više nego uvoze od čega se najviše izvozi PET, PVC, PS i PS-E. Sjeverna Amerika također ima pozitivnu uvozno-izvoznju bilancu plastičnih materijala od 2,3 milijuna tona, dok Južna Amerika ima negativnu uvozno-izvoznju bilancu plastičnih materijala od 4,7 milijuna tona. U Americi najviše se uvozi PET, a izvozi PE i PP.⁵⁸

7. EUROPSKA PLASTIČARSKA I GUMARSKA INDUSTRIJA

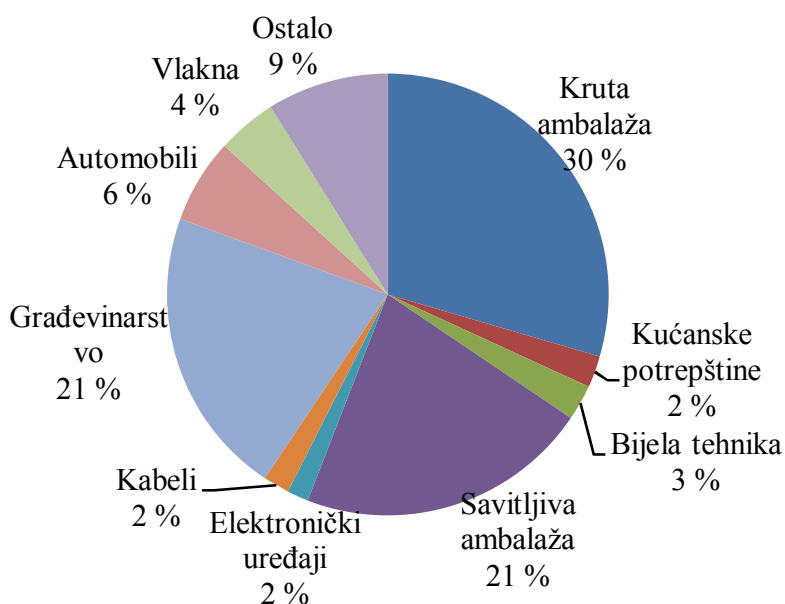
Osamdesetih godina prošloga stoljeća europsko je tržište plastike raslo po godišnjoj stopi od 5 % zahvaljujući prodoru plastičnih materijala u tada nova područja primjene. U devedesetim godinama dolazi do usporavanja stopa rasta na 2 - 3 % godišnje što je i dalje veći rast nego stopa rasta BDP-a.¹² Europa je doživjela pad BDP-a od gotovo 4 % u 2008. godini. Potražnja polimera je stoga dalje padala 3 – 4 % u 2009., nakon loše 2008. godine, kada je potrošnja polimera pala za 8 % u odnosu na 2007. godinu. Mnoge tvrtke nisu bile spremne za veliko smanjenje potražnje polimernih proizvoda koja se dogodila od kolovoza 2008. u jeku ekonomske nesigurnosti uzrokovane problemima bankarskog sektora. Posljednjih je godina zabilježen znatan rast cijena sirovina i energije i pojačana globalna konkurencija među proizvođačima polimernih materijala i gotovih proizvoda. Najteže pogođena područja primjene plastike su automobilska industrija te građevinarstvo, dok je sektor proizvodnje ambalaže najmanje pogođen.⁶¹ Slika 7.1 prikazuje kretanje potrošnje širokoprimjenjivih plastomera u Europi u razdoblju 2007. - 2009. godine.



Slika 7.1. Kretanje potrošnje pojedinih širokoprimjenjivih plastomera u Europi u razdoblju 2007. - 2009.¹²

Potražnja PET-a se povećala za 1 % u 2009. godini (u odnosu na 2008. godinu), a smanjila se za 2 % u odnosu na 2007. godinu što je najmanji postotak pada među polimerima, ali još uvijek korak unazad za materijal koji je imao prosječni godišnji rast od 6 %. Potražnja polietilena i polipropilena je pala između 8 i 10 % u 2009. godini. Potražnja PVC-a je imala najstrmiji pad od gotovo 15 % nakon 2 godine snažnog rasta te je dostigla količinu od 5,3 milijuna tona u 2009. godini. PS također bilježi veliki pad potražnje od 12 % nakon dobre 2007. godine. Najmanji pad proizvodnje na tržištu bilježi sektor pakiranja, koji sada koristi više od polovice svih prerađivanih polimernih materijala.

U Europi se više od 50 % plastomera potroši za proizvodnju ambalaže. Najviše polietilena preradi se u filmove, a razvojem metalocenskih te linearnih tipova polietilena povećana je njegova preradba u razvučene i stezljive filmove za pakiranje masovnih proizvoda. Najveća područja primjene PE-HD-a u Europi su puhanje boca, injekcijski prešana ambalaža te ekstrudirani filmovi, folije i cijevi. Većina PE-LD-a i PE-LLD-a se preradi u filmove i folije namijenjene uglavnom pakiranju. Najviše se proizvode razvlačni filmovi, ljepljivi filmovi te navlake. Proizvodnja vreća i vrećica različitih namjena drugo je po veličini područje primjene PE-LD i PE-LLD filmova i folija te se za proizvodnju istih potroši oko 30 % ukupno potrošenih polietilena u Europi.¹² Slika 7.2 prikazuje područja primjene plastičnih materijala u Europi u 2009. godini.



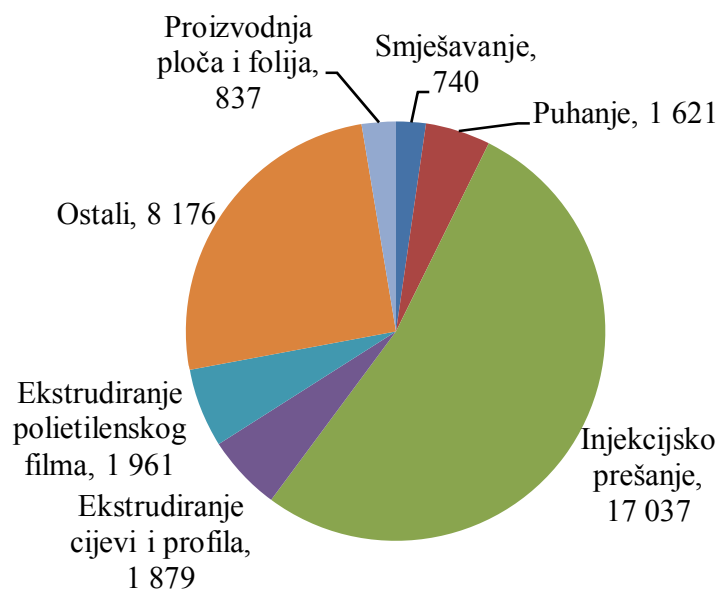
Slika 7.2. Područja primjene plastičnih materijala u Europi u 2009. godini¹²

Rast u proizvodnji krute ambalaže je najveći u području proizvodnje PET boca za gazirana pića, mineralnu i običnu vodu, ali u novije vrijeme i za jestiva ulja, mlijeko, pivo te kućanske kemikalije.⁶²

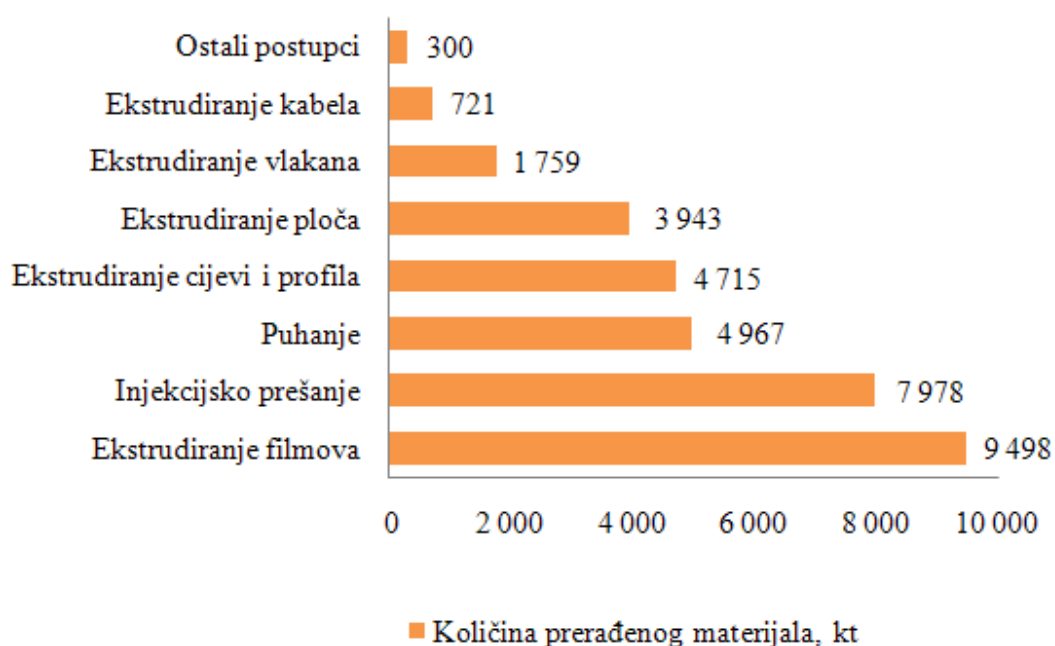
Više od 60 % PVC-a preradi se u profile, kabele i cijevi. Blizu 70 % potrošnje PVC-a čini kruti PVC, koji se prerađuje u profile, cijevi i ploče. U cjevarstvu PVC je najvećim dijelom zamijenjen polipropilenom, a u industriji kabela polietilenima.⁶²

Oko 50 % polistirena preradi se u ambalažu, uglavnom toplo oblikovanu za pakiranje prehrambenih proizvoda. Najveću skupinu te ambalaže čini zaštitna sterilna ambalaža za pakiranje mesa i ribe te prozirna ambalaža za zamatanje voća i povrća, ambalaža za brzu hranu, jednokratni pribor za jelo. Potražnja za pločama od umreženoga polistirena (PS-X), koje se primjenjuju uglavnom u građevinarstvu, raste zahvaljujući novim normama o energetske učinkovitosti stambenih objekata. Oko 94 % ukupno potrošenoga PS-E-a otpada na područje građevinarstva i ambalaže. PS-E je materijal koji iznimno dobro toplinski izolira, ublažuje udarce, lagan je i postojan na vlagu. Osim za toplinsku, koristi se i za zvučnu izolaciju građevina. Ostali proizvodi načinjeni od PS-E-a su zaštitna oprema kao npr. kacige za bicikliste, oprema za čamce za spašavanje, pojasevi i jakne za spašavanje i sl.⁶³

U Europi plastiku prerađuje oko 25 000 tvrtki a 70 % njih prerađuje plastiku injekcijskim prešanjem (slika 7.3). Ekstrudiranjem se preradi najviše plastičnih materijala, blizu 20 milijuna tona (slika 7.4).



Slika 7.3. Europske plastičarske tvrtke prema preradbenim postupcima¹²



Slika 7.4. Količina plastomera prerađenih pojedinim postupkom u Europi u 2009.¹²

Može se reći da postoje tri skupine europskih prerađivača plastike. Jednu čini velik broj malih prerađivača orijentiranih na lokalna tržišta. Drugu čine tvrtke srednje veličine sa specijaliziranim

proizvodima namijenjenima uskim tržišnim segmentima. Ostalo su velike europske ili internacionalne kompanije koje drže velike dijelove pojedinih tržišta, tj. područja primjene plastičnih materijala.¹²

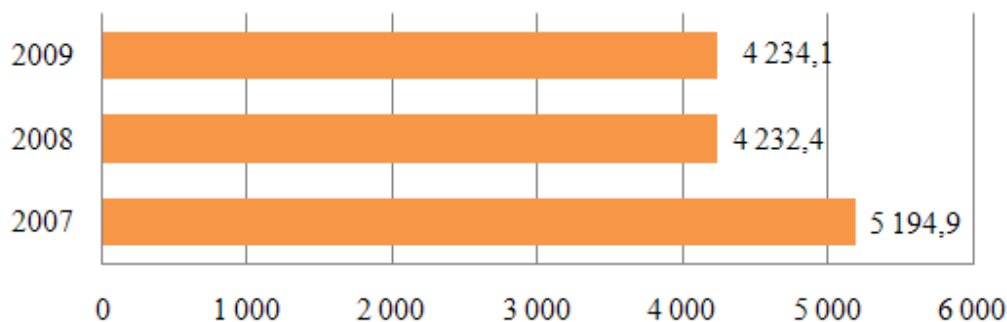
Istraživanja pokazuju da je potražnja polimera u Europi sve više vezana za rast BDP-a, što znači da se potražnja polimera oslanja na oporavak u potrošačkoj klimi te na povećanje investicija. Skroman rast od 1 – 2 % se predviđa u potražnji polimera za 2010. i nešto veći rast od 2 – 3 % u 2011. i 2012. godini. Međutim, čak i sa ovakvom stopom rasta, pretpostavlja se da će oporavak na europskom tržištu trajati do 2013. godine.⁶¹

8. STANJE HRVATSKE PLASTIČARSKE I GUMARSKE INDUSTRIJE U POSLJEDNJE TRI GODINE (2007. - 2009.)⁶⁴

8.1. Uvod

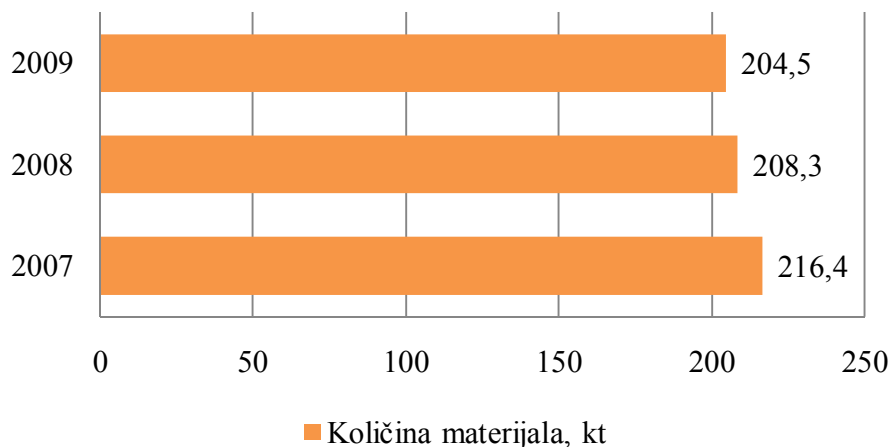
Proizvodi od plastike i gume danas znatno pridonose kvaliteti života te očuvanju prirodnih resursa i klime. Proizvodnja i prerada plastike i gume u Republici Hrvatskoj ima dugu tradiciju koja je započela 1945. godine proizvodnjom bakelita u *Chromosu*.

Danas se proizvodnjom i preradom plastike i gume u Republici Hrvatskoj uglavnom bave mala poduzeća, kojih je gotovo 96 %, dok je srednjih 22 i samo je 1 veliko poduzeće. Ukupan prihod tih poduzeća u 2009. godini iznosio je oko 4,234 milijardi HRK, dok je u 2008. iznosio 4,232 milijardi HRK, što je veliki pad u odnosu na 2007. godinu (5,195 milijardi HRK, slika 8.1).⁶⁴ Broj zaposlenih u području prerade plastike i gume u Republici Hrvatskoj je u 2008. godini bio 6 660, a 2009. je porastao na 6 900 zaposlenih.^{65,67}



Slika 8.1. Kretanje ukupnoga prihoda u području proizvodnje plastičnih i gumenih proizvoda u razdoblju 2007. - 2009. u milijunima HRK.⁶⁴

U Hrvatskoj se u većim količinama proizvodi polietilen niske gustoće (PE-LD), polistiren (PS) i pjeneći polistiren (PS-E), dok je trenutačno proizvodnja poli(vinil-klorida) (PVC) ugašena. Slika 8.2 prikazuje kretanje ukupnih količina proizvedenih polimernih materijala u Hrvatskoj u razdoblju 2007. - 2009. godine. Proizvodnja polimernih materijala smanjena je u 2009. za 1,8 % u odnosu na 2008.^{65,66}

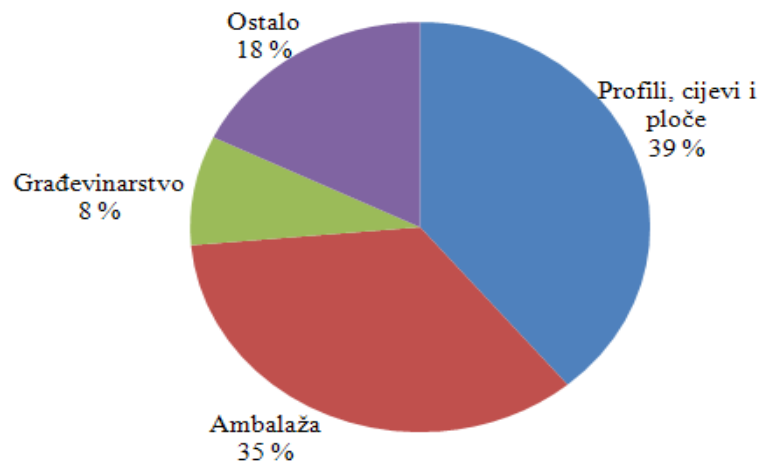


Slika 8.2. Kretanje ukupnih količina proizvedenih polimernih materijala u Hrvatskoj u razdoblju 2007. - 2009. godine.^{65,66}

Uvoz polimernih proizvoda 4,6 puta je veći od izvoza (u 2009. godini u Hrvatsku je uvezeno 806,6 milijuna USD, a izvezeno 172,6 milijuna USD vrijednosti plastičnih i gumenih proizvoda).^{65,66} I izvoz i uvoz gotovih plastičnih i gumenih proizvoda smanjeni su u 2009. u odnosu na 2008. za blizu 22 %.

Prema podacima uvoza po carinskim brojevima, u Hrvatsku je u 2008. uvezeno opreme za preradbu polimera u iznosu od 48,9 milijuna USD, a u 2009. taj je iznos smanjen na 31,1 milijun dolara ili za 36,5 %.⁶⁸

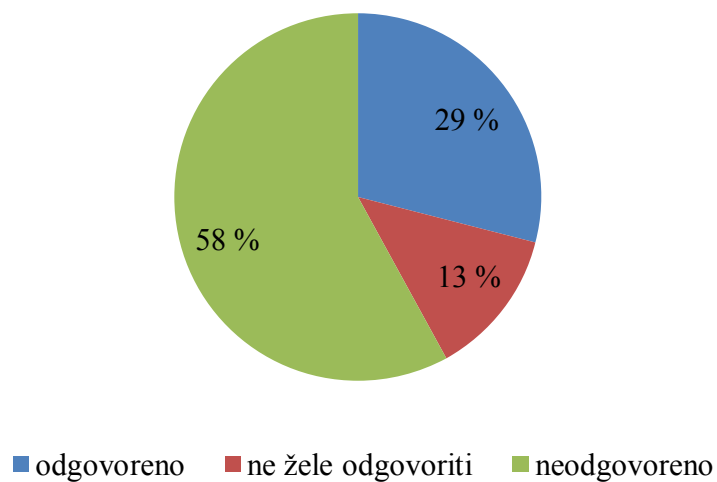
Područje preradbe plastike bilježi kontinuirani rast od 2004. godine i u 2007. je količina proizvedenih plastičnih proizvoda iznosila 102,3 milijuna tona, u 2008. je bila 113,9 milijuna tona, a u 2009. je iznosila 104,1 milijuna tona.^{65,66} U 2009. godini najviše su se proizvodili profili, cijevi i ploče, a odmah zatim plastična ambalaža (slika 8.3).



Slika 8.3. Područja primjene plastičnih proizvoda proizvedenih u Hrvatskoj u 2009.⁶³

8.2. Upitnik

Za potrebe ovog rada načinjen je upitnik koji je poslan na e-mail adrese 156 tvrtki na području Republike Hrvatske čija je djelatnost proizvodnja proizvoda od plastike i gume. Od 156 tvrtki njih 46 ili 29,5 % odgovorilo je popunjenim upitnikom, 20 tvrtki ili 12,8 % su zbog tajnosti podataka odbile ispuniti upitnik, a od ostalih 90 (57,7 %) tvrtki se nije dobio nikakav odgovor. Na slici 8.4 je prikazan rezultat odziva tvrtki na upitnik.



Slika 8.4. Rezultat odziva na upitnik

8.3. Rezultati ispitivanja

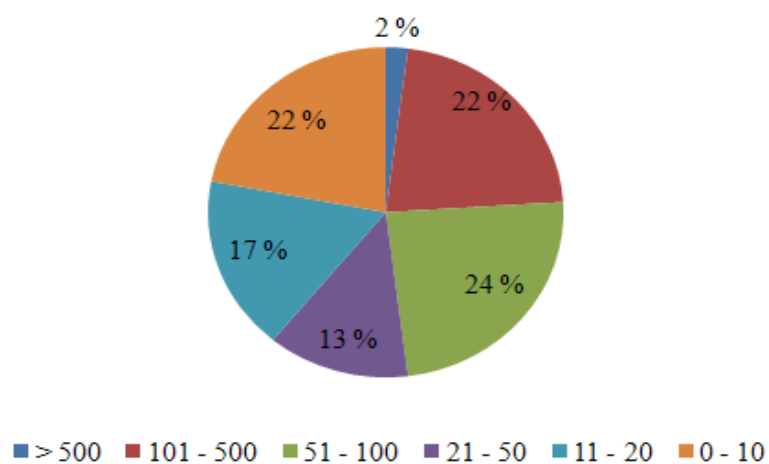
8.3.1. Broj zaposlenih

Prema rezultatima ispitivanja, a što je vidljivo iz tablice 8.1 jednoliko su zastupljene male tvrtke koje broje svega do 10 zaposlenih pa sve do velikih tvrtki koje imaju do 500 zaposlenih.

Tablica 8.1. Udio tvrtki po broju zaposlenih u posljednje 3 godine (2007. – 2009.)

BROJ ZAPOSLENIH	BROJ TVRTKI
0 - 10	10
11 - 20	8
21 - 50	6
51 - 100	11
101 - 500	10
> 500	1

Na slici 8.5 je prikazan udio tvrtki po broju zaposlenih. Najviše tvrtki ima s do 100 zaposlenih te zauzimaju udio od 24 % od tvrtki koje su ispunile upitnik, slijedi skupina tvrtki s do 10 zaposlenih i tvrtke s do 500 zaposlenih od kojih svaka skupina zauzima po 22 % udjela. Skupina tvrtki s do 20 zaposlenih zauzimaju 17 % udjela, a tvrtke s do 50 zaposlenih 13 % udjela, dok je samo jedna tvrtka koja ima više od 500 zaposlenih i zauzima 2 % udjela.



Slika 8.5. Udio tvrtki po broju zaposlenih

8.3.2. Ukupan prihod tvrtki

Ukupni prihodi poduzeća razvrstani su u 8 razreda kako je prikazano u tablici 8.2 koja prikazuje koliko poduzeća pripada nekom razredu kroz posljednje tri godine.

Tablica 8.2. Ukupan prihod ispitivanih tvrtki u posljednje tri godine razvrstane po razredima

GODINA I BROJ TVRTKI			
UKUPNI PRIHOD (u kunama)	2007.	2008.	2009.
do 500 000	0	0	1
500 000 – 1 000 000	1	1	0
1 000 000 – 5 000 000	8	9	9
5 000 000 – 10 000 000	3	4	2
10 000 000 – 50 000 000	9	8	8
50 000 000 – 100 000 000	2	5	3
100 000 000 – 500 000 000	7	6	5
> 500 000 000	1	1	0
Podaci nepoznati	15	12	18

Iz tablice je vidljivo da su u 2007. godini najzastupljenije tvrtke sa ukupnim prihodom od 10 do 50 milijuna kuna, dok je u iduće dvije godine (2008. i 2009.) najzastupljenije tvrtke s ukupnim prihodom između jednog i pet milijuna kuna. Takvi rezultati su vjerojatno posljedica recesijske krize.

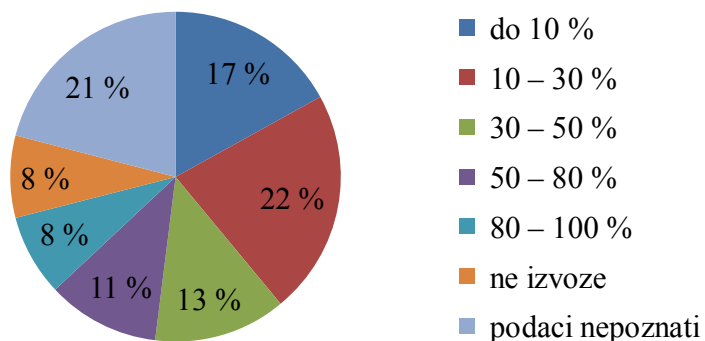
8.3.3. Postotni udio izvoza

Podaci o postotnom udjelu izvoza su razvrstani u 6 kategorija kao što je prikazano u tablici 8.3.

Tablica 8.3. Postotni udio izvoza u zadnje 3 godine

GODINA I BROJ TVRTKI			
POSTOTNI UDIO IZVOZA	2007.	2008.	2009.
do 10 %	8	10	10
10 – 30 %	10	8	6
30 – 50 %	6	6	5
50 – 80 %	5	6	6
80 – 100 %	4	4	3
Ne izvoze	4	4	4
Podaci nepoznati	9	8	12

Iz tablice je vidljivo da 8 % tvrtki svoje proizvode ne izvoze, dok 8 % ispitanih tvrtki uglavnom sve svoje proizvode plasiraju na inozemno tržište. Također je vidljivo da se od 2007. do 2009. godine smanjivao postotni udio izvoza jer je u 2007. godini najveći udio ispitanih tvrtki, točnije njih 22 % imalo udio izvoza između 10 i 30 %, dok se iduće dvije godine situacija promjenila te je 2008. i 2009. godine najveći udio ispitanih tvrtki imalo udio izvoza do 10 %. (slika 8.6)



Slika 8.6. Postotni prosječni udio izvoza u zadnje 3 godine

8.3.4. Prosječno utrošene količine polimernih materijala

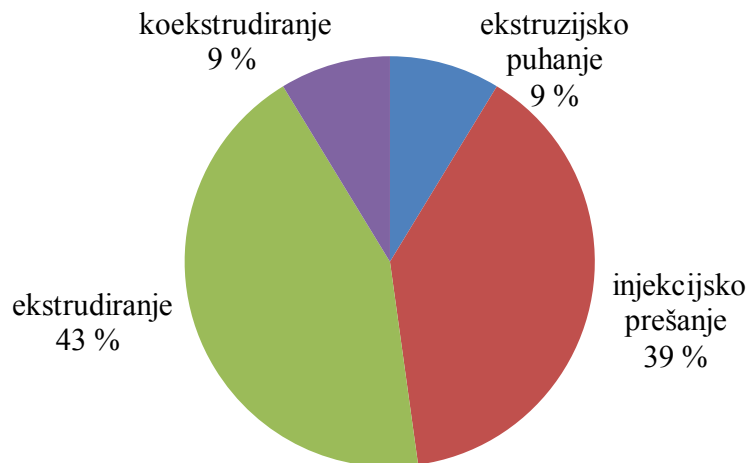
Na osnovi rezultata provedenog istraživanjem te prikupljenih podataka može se zaključiti da je materijal koji se u Hrvatskoj najviše prerađuje poli(vinil-klorid), drugi po zastupljenosti je PE-HD, nakon njega slijede sintetski kaučuci i polipropilen(PP). (tablica 8.4)

Tablica 8.4. Ukupne količine prerađenog materijala u tonama po vrstama i godinama u tvrtkama koje su odgovorile na upitnik

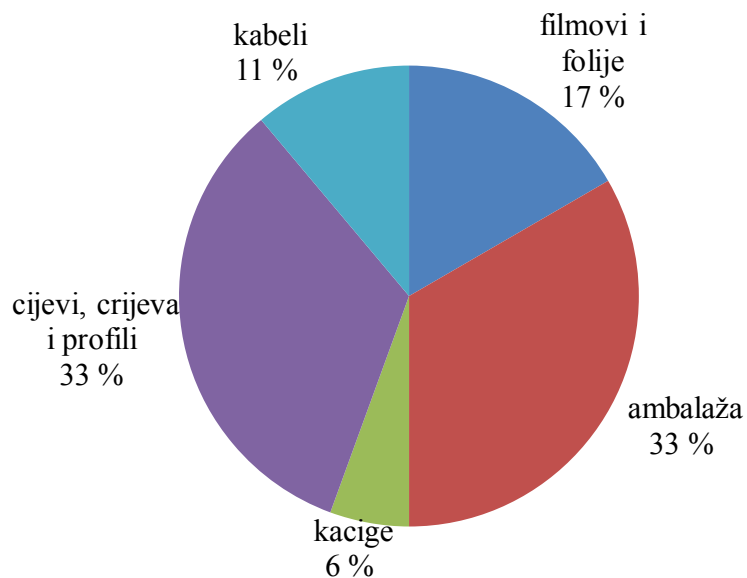
KOLIČINA (u tonama)			
MATERIJAL	2007.	2008.	2009.
PE-HD	3 629	4 652	4 815
PE-LD	3 333	2 496	2 246
PE-LLD	705	792	444
PS-E	100	123	68
PS-HI	748	590	628
PP	3 898	3 782	3 014
PET	70	567	605
PVC	9 574	6 941	8 944
Duromeri	2 132	3 340	2 131
Prirodni kaučuk	1 447	1 403	1 408
Sintetski kaučuk	3 965	3 449	3 946
Kompoziti	264	268	133

8.3.5. Najčešći korišteni postupci prerade te proizvodi od pojedinih polimernih materijala

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 3 629 tona PE-HD-a u 2007. godini, 4 652 tone u 2008. godini i 4 815 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PE-HD-a je ekstrudiranje, a najčešći proizvod izrađen od PE-HD-a su cijevi, crijeva i ploče (slike 8.7 i 8.8).

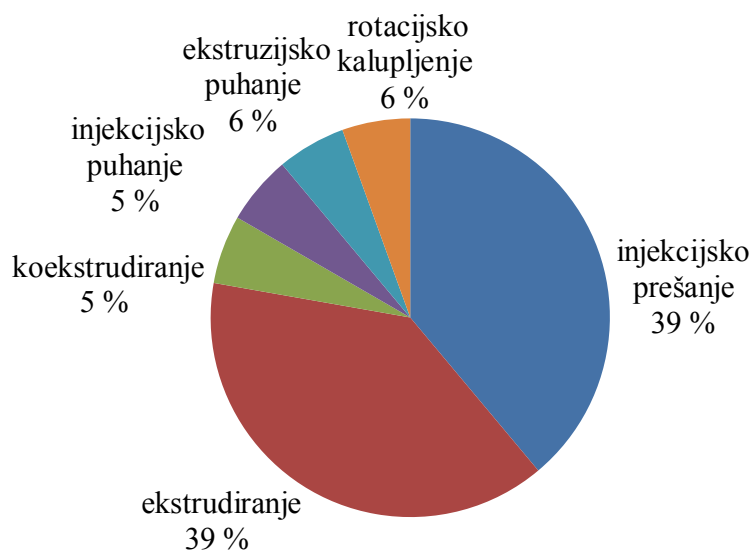


Slika 8.7. Najčešći korišteni postupci prerade PE-HD-a

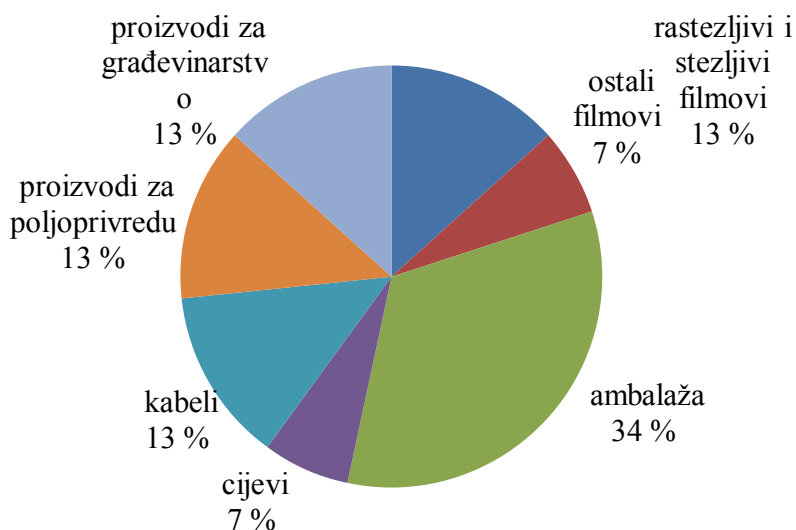


Slika 8.8. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-HD-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik prerađili su 3 333 tone PE-LD-a u 2007. godini, 2 496 tona u 2008. godini i 2 246 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PE-LD-a je ekstrudiranje i injekcijsko prešanje, a najčešći proizvod izrađen od PE-LD-a je ostala ambalaža (slike 8.9 i 8.10).

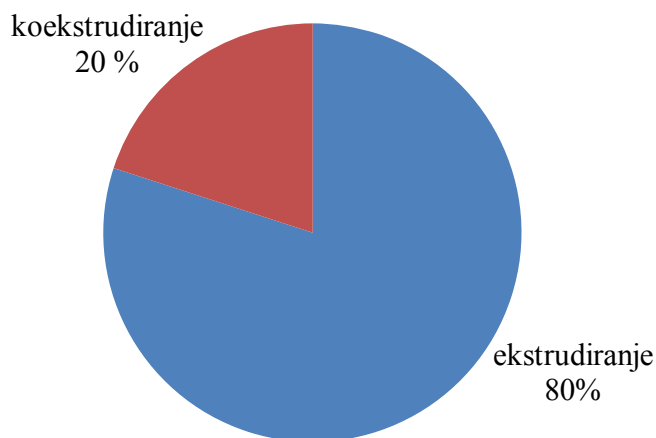


Slika 8.9. Najčešći korišteni postupci prerade PE-LD-a

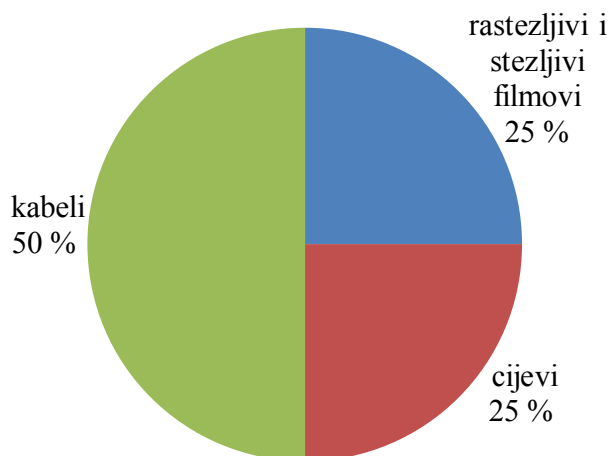


Slika 8.10. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-LD-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik prerađili su 705 tona PE-LLD-a u 2007. godini, 792 tone u 2008. godini i 444 tone u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PE-LLD-a je ekstrudiranje, a najčešći proizvod izrađen od PE-LLD-a su kabeli (slike 8.11 i 8.12).

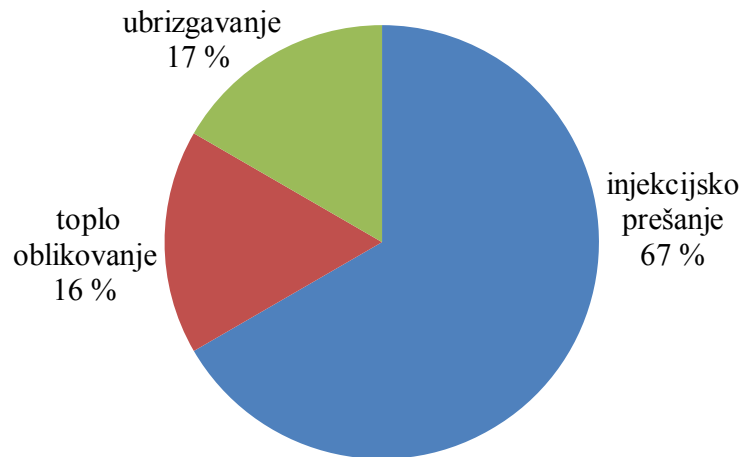


Slika 8.11. Najčešći korišteni postupci prerade PE-LLD-a



Slika 8.12. Najčešći proizvodi izrađeni od PE-LLD-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik prerađili su 100 tona PS-E-a u 2007. godini, 123 tone u 2008. godini i 68 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PS-E-a je injekcijsko prešanje, a najčešći proizvod izrađen od PS-E-a je ambalaža (slike 8.13 i 8.14).

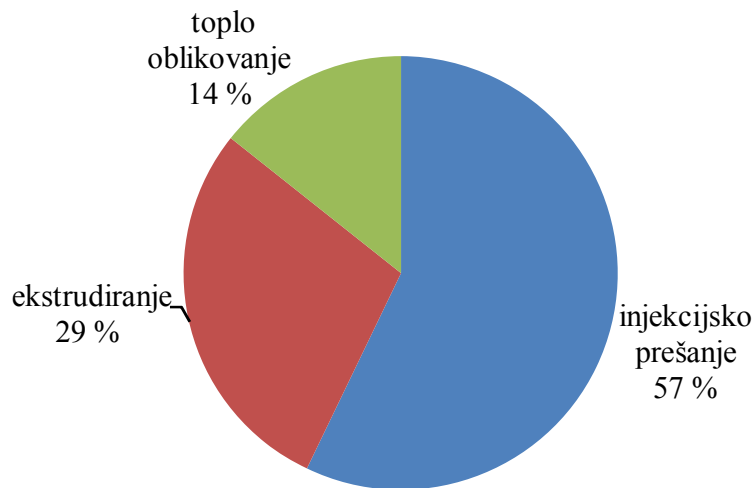


Slika 8.13. Najčešći korišteni postupci prerade PS-E-a

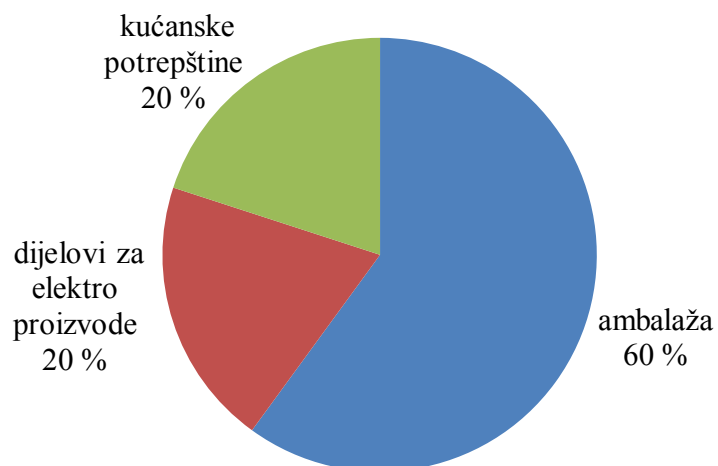


Slika 8.14. Najčešći proizvodi izrađeni od PS-E-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 748 tona PS-HI-a u 2007. godini, 590 tona u 2008. godini i 628 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PS-HI-a je injekcijsko prešanje, a najčešći proizvod izrađen od PS-HI-a je ambalaža (slike 8.15 i 8.16).

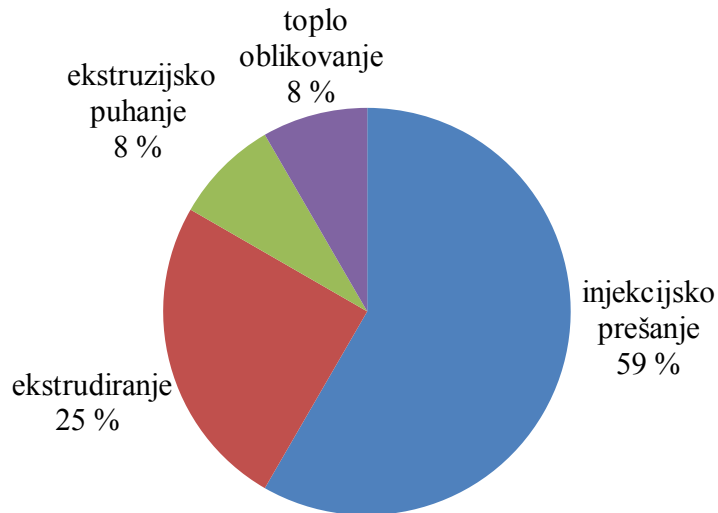


Slika 8.15. Najčešći korišteni postupci prerade PS-HI-a

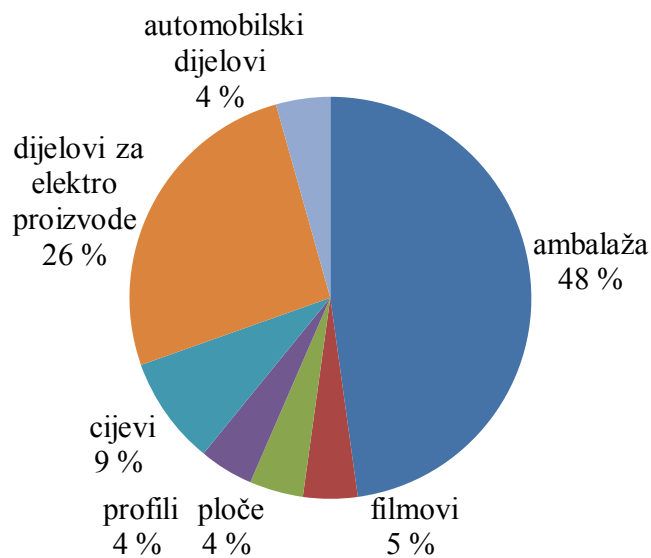


Slika 8.16. Najčešći proizvodi izrađeni od PS-HI-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 3 898 tona PP-a u 2007. godini, 3 782 tona u 2008. godini i 3 014 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PP-a je injekcijsko prešanje, a najčešći proizvod izrađen od PP-a je ambalaža (slike 8.17 i 8.18).

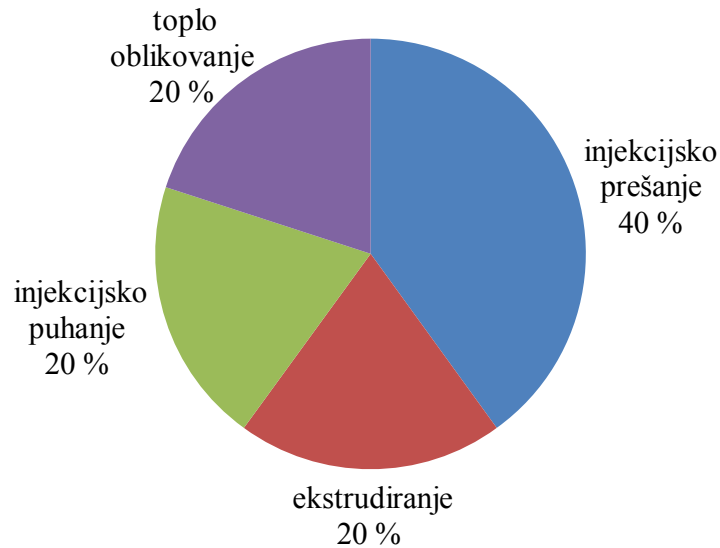


Slika 8.17. Najčešći korišteni postupci prerade PP-a

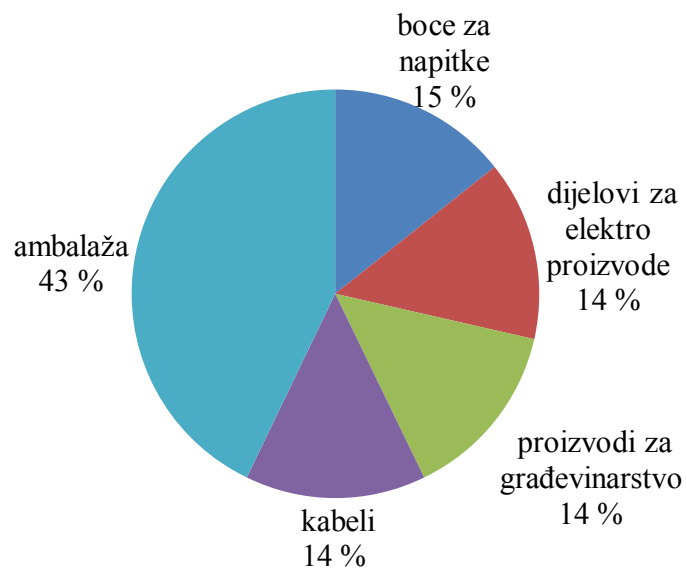


Slika 8.18. Najčešći proizvodi izrađeni od PP-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik prerađili su 70 tona PET-a u 2007. godini, 567 tona u 2008. godini i 605 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PET-a je injekcijsko prešanje, a najčešći proizvod izrađen od PET-a je ostala ambalaža (slike 8.19 i 8.20).

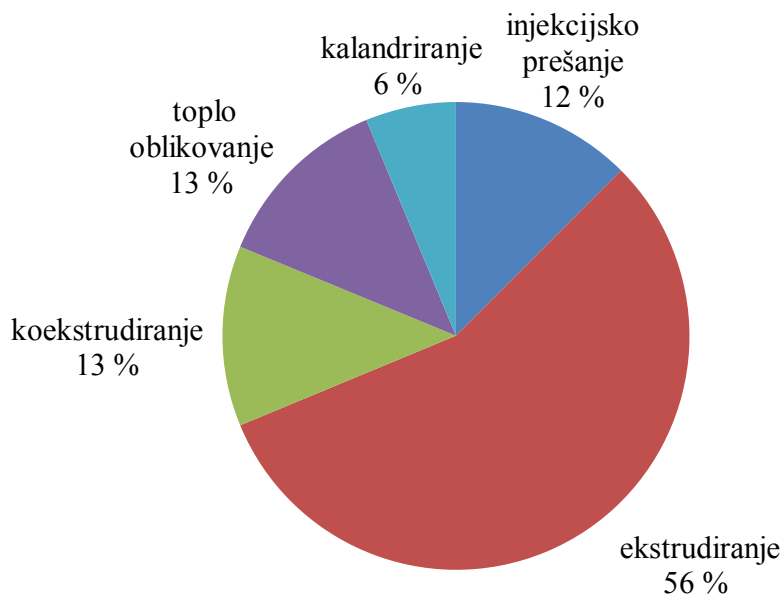


Slika 8.19. Najčešći korišteni postupci prerade PET-a

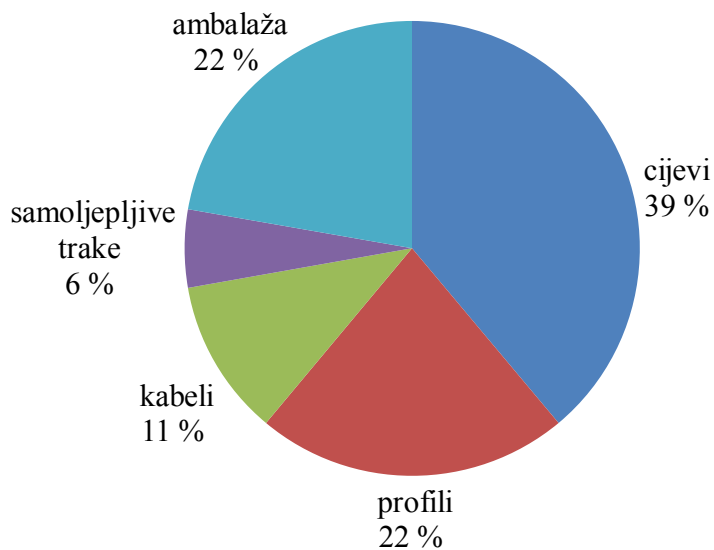


Slika 8.20. Najčešći proizvodi izrađeni od PET-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik prerađili su 9 574 tone PVC-a u 2007. godini, 6 941 tonu u 2008. godini i 8 944 tone u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade PVC-a je ekstrudiranje, a najčešći proizvod izrađen od PVC-a su cijevi (slike 8.21 i 8.22).

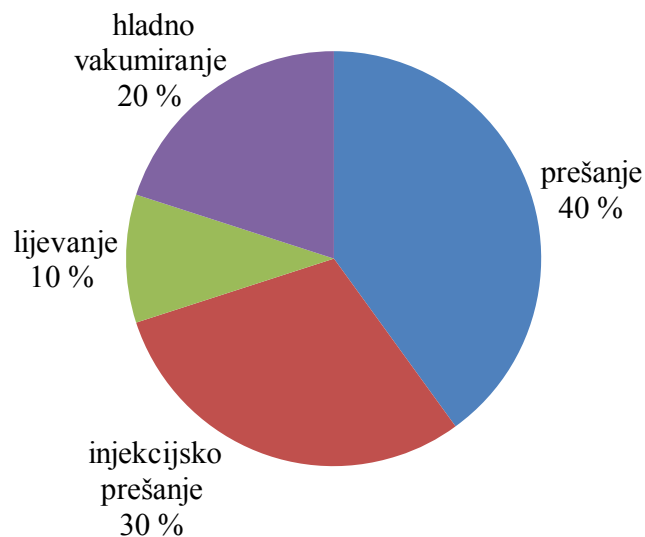


Slika 8.21. Najčešći korišteni postupci prerade PVC-a

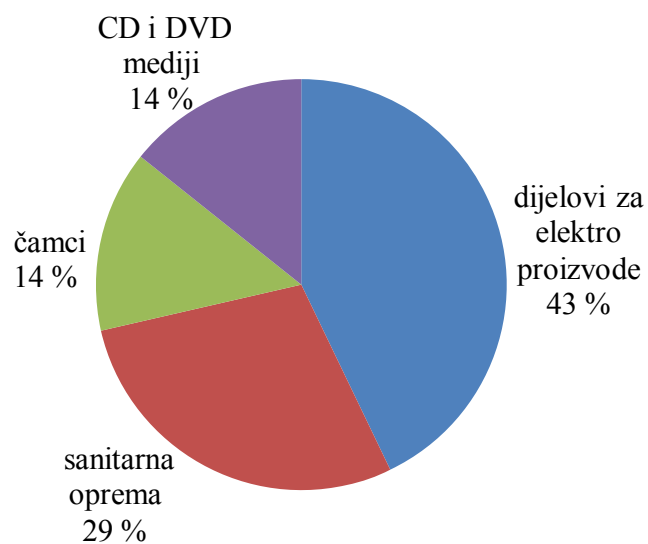


Slika 8.22. Najčešći proizvodi izrađeni od PVC-a

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 2 132 tone duromera u 2007. godini, 3 340 tona u 2008. godini i 2 131 tonu u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade duromera je prešanje, a najčešći proizvod izrađen od duromera su dijelovi za elektro proizvode (slike 8.23 i 8.24).

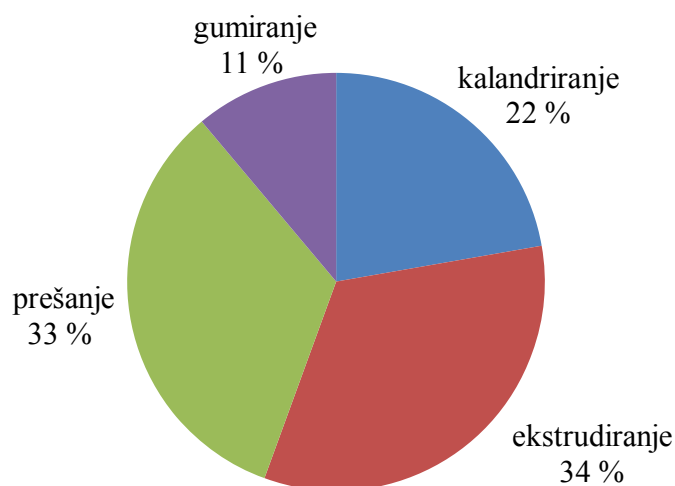


Slika 8.23. Najčešći korišteni postupci prerade duromera

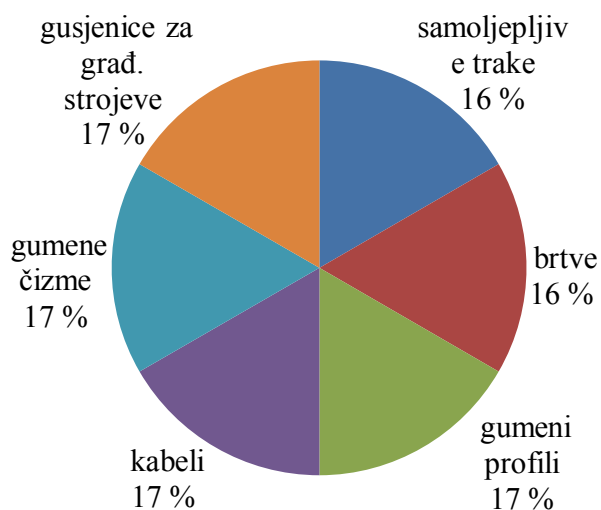


Slika 8.24. Najčešći proizvodi izrađeni od duromera

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 1 447 tona prirodnog kaučuka u 2007. godini, 1 403 tone u 2008. godini i 1 408 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade prirodnog kaučuka je ekstrudiranje, a najčešći proizvod izrađen od prirodnog kaučuka su kabeli, brtve i gumeni profili (slike 8.25 i 8.26).

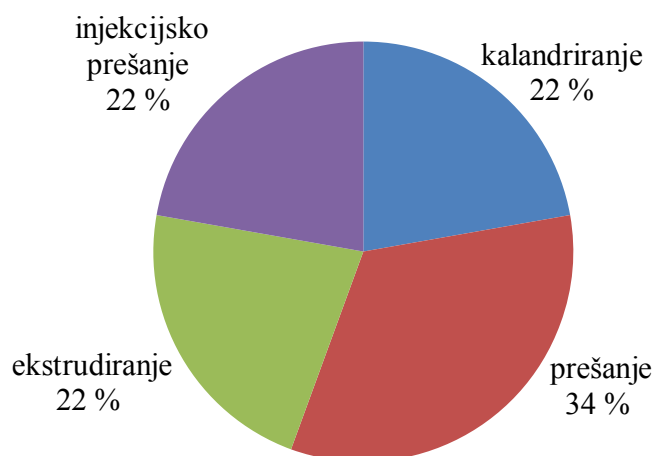


Slika 8.25. Najčešći korišteni postupci prerade prirodnog kaučuka

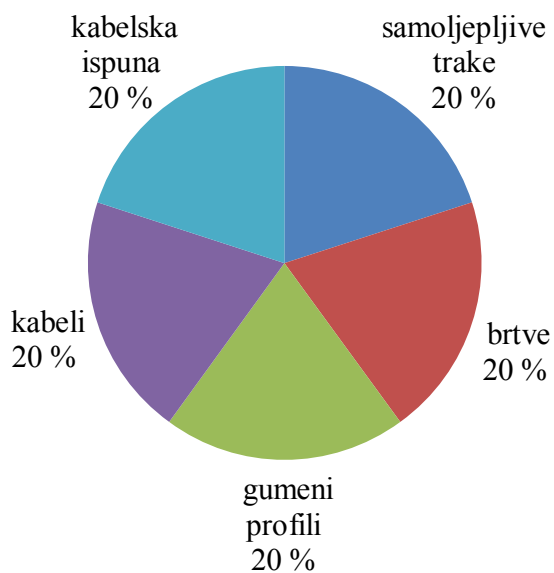


Slika 8.26. Najčešći proizvodi izrađeni od prirodnog kaučuka

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 3 965 tona sintetskog kaučuka u 2007. godini, 3 449 tona u 2008. godini i 3 946 tona u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade sintetskog kaučuka je prešanje, a najčešći proizvod izrađen od sintetskog kaučuka su kabeli, brtve i gumeni profili (slike 8.27 i 8.28).

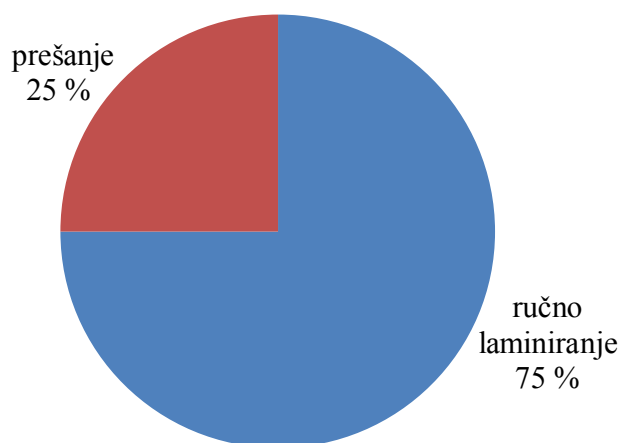


Slika 8.27. Najčešći korišteni postupci prerade sintetskog kaučuka

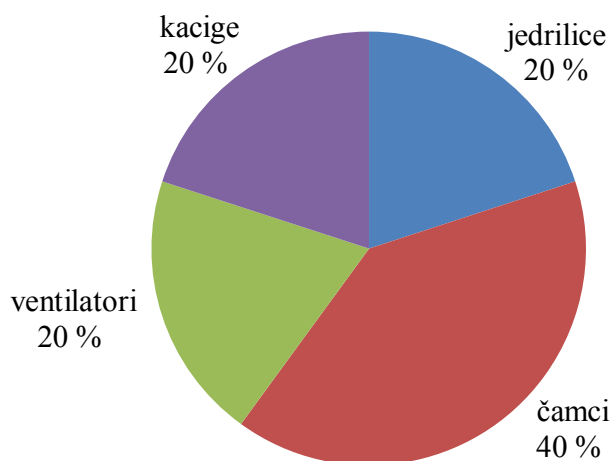


Slika 8.28. Najčešći proizvodi izrađeni od sintetskog kaučuka

Tvrtke koje su ispunile upitnik preradili su 264 tone kompozitnih materijala u 2007. godini, 268 tona u 2008. godini i 133 tone u 2009. godini. Najčešći korišten postupak prerade kompozitnih materijala je ručno laminiranje, a najčešći proizvod izrađen od kompozitnih materijala su čamci (slike 8.29 i 8.30).



Slika 8.29. Najčešći korišteni postupci prerade kompozitnih materijala



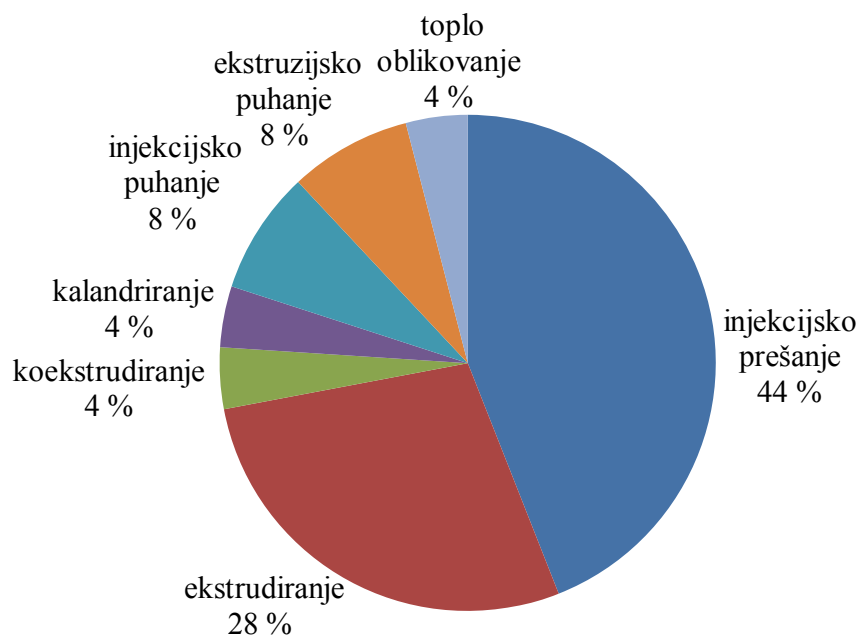
Slika 8.30. Najčešći proizvodi izrađeni od kompozitnih materijala

8.3.6. Ukupne investicije u opremu

Na osnovi rezultata provedenog istraživanjem te prikupljenih podataka se može zaključiti da se u 2009. godini najviše investiralo u novu opremu za preradu polimera (tablica 8.5), a na slici 8.31 je prikazan udio nabavljene nove opreme po postupcima iz koje se može zaključiti da je najviše investirano u novu opremu za injekcijsko prešanje, a odmah zatim u opremu za ekstrudiranje.

Tablica 8.5. Ukupna nabavljena nova oprema (vrijednost u kunama):

2007.	2008.	2009.
45 850 000	52 300 000	77 320 000



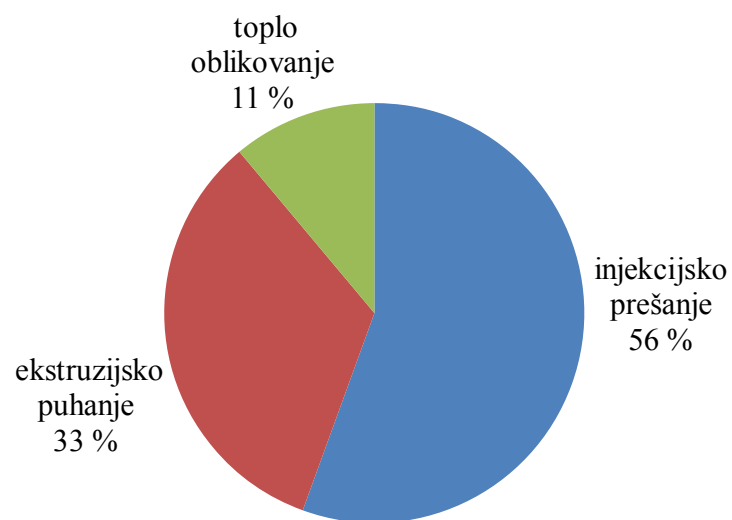
Slika 8.31. Udio nabavljene nove opreme po postupcima

Na osnovi rezultata provedenog istraživanjem te prikupljenih podataka se može zaključiti da se u rabljenu opremu najviše investiralo u 2008. godini (tablica 8.6).

Tablica 8.6. Ukupna nabavljena rabljena oprema (vrijednost u kunama):

2007.	2008.	2009.
2 290 000	6 110 000	1 950 000

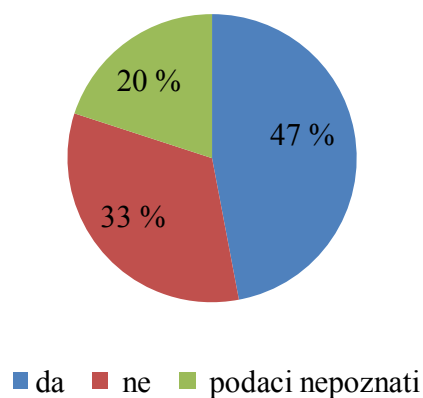
Slika 8.32 prikazuje udio nabavljene rabljene opreme po postupcima, te se može zaključiti da je najviše investirano u rabljenu opremu za injekcijsko prešanje.



Slika 8.32. Udio nabavljene rabljene opreme po postupcima

8.3.7. Certificiranje prema ISO normi

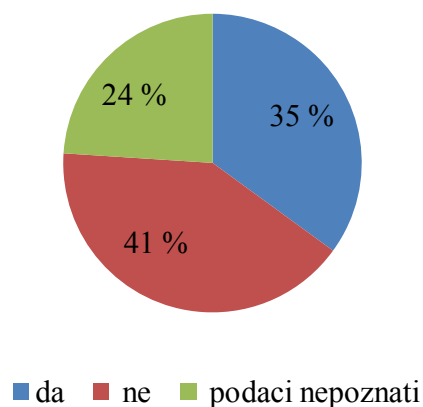
Rezultati istraživanja su pokazala da 47 % ispitanih tvrtki koristi ISO norme, dok ih 33 % tvrtki ne koristi (slika 8.33).



Slika 8.33. Posjedovanje ISO normi

8.3.8. Oprema za uporabu

Ispitivanjem se ustvrdilo da 35 % tvrtki posjeduju opremu za uporabu, dok ih 41 % ne posjeduje opremu za uporabu (slika 8.34).



Slika 8.34. Udio tvrtki u posjedovanju opreme za uporabu

9. ZAKLJUČAK

Proizvodi od plastike i gume danas znatno pridonose kvaliteti života te očuvanju prirodnih resursa i klime, stoga su plastičarska i gumarska industrija važne industrijske grane.

Svakodnevno veliki broj stručnjaka radi na razvoju novih materijala koji imaju sve bolja mehanička i preradbeni svojstva, dulji vijek trajanja te manji utjecaj na okoliš. Tako su sigurnosni i zdravstveni zahtjevi te zahtjevi zaštite okoliša doveli do razvoja novih nanomaterijala, biorazgradljivih te biokompatibilnih polimernih materijala.

Razvijaju se novi postupci preradbe polimera, te se poboljšavaju postojeći preradbeni postupci u svrhu poboljšavanja kvalitete proizvoda, smanjenja potrošnje prirodnih izvora sirovina te očuvanja okoliša.

Ekonomski zahtjevi, zakoni o zaštiti okoliša, niski troškovi proizvodnje, skraćanje vremena od dizajna proizvoda pa do njegovog izlaska na tržište, zahtjevi su koji tjeraju proizvođače da proizvode kvalitetnije, jeftinije i brže. Zbog tih sve većih zahtjeva proizvođači nastoje koristiti materijale, proizvodne postupke i opremu koja je u skladu sa zadanim zahtjevima te koja će skratiti proizvodni ciklus, proizvoditi kvalitetnije proizvode, imati manji utrošak energije, manje zagađivati okoliš, a sve će to rezultirati smanjenjem cijene samog proizvoda.

U razvijenim zemljama potražnja polimera je sve više vezana za rast BDP-a. Globalna recesijska kriza je 2008. godine zahvatila gotovo sve industrijske grane, pa tako i plastičarsku i gumarsku industriju te je dovela do smanjenja potražnje za polimernim proizvodima. Oporavak potražnje polimera se oslanja na oporavak široke potrošnje te na povećanje investicija.

Na temelju podataka dobivenih istraživanjem može se zaključiti da se u današnje vrijeme proizvodnjom i preradom plastike i gume u Republici Hrvatskoj bave male tvrtke koje broje svega do 10 zaposlenih pa sve do velikih tvrtki koje imaju do 500 zaposlenih.

Relativno slab odziv na upitnik (29,5 %) rezultat je nezainteresiranosti tvrtki za ispunjavanjem anketa. Prilikom kontaktiranja tvrtki preko telefona navedeni razlozi neispunjavanja upitnika su bili nedostatak vremena za ispunjavanjem istih te nezainteresiranost za suradnju od koje se ne vidi nikakva korist.

Rezultati ispitivanja su pokazali da je najčešći proizvod hrvatskih tvrtki ambalaža, a odmah zatim cijevi, crijeva i profili te da 8 % tvrtki svoje proizvode ne izvoze, dok 8 % ispitanih tvrtki uglavnom sve svoje proizvode plasiraju na inozemno tržište, a najveći udio ispitanih tvrtki, točnije njih 22 % imaju udio izvoza između 10 i 30 %.

Rezultati ispitivanja su pokazali da su najčešći korišteni postupci preradbe polimernih materijala injekcijsko prešanje i ekstrudiranje.

Provedeno istraživanje je pokazalo da je materijal koji se u Hrvatskoj najviše prerađuje poli(vinil-klorid), drugi po zastupljenosti je PE-HD, nakon njega slijede sintetski kaučuci i polipropilen (PP), što ne odgovara u potpunosti realnom stanju, a može se objasniti relativno malim odzivom tvrtki na anketu.

Prema podacima iz upitnika može se zaključiti da se u posljednje tri godine najviše investiralo u novu opremu za injekcijsko prešanje, a odmah zatim u opremu za ekstrudiranje.

Podatci iz upitnika su pokazali da u Hrvatskoj samo 47 % tvrtki koristi ISO norme te 35 % tvrtki posjeduje opremu za oporabu.

10. LITERATURA:

- [1] A. Rogić, I. Čatić, D. Godec: *Polimeri i polimerne tvorevine*, Zagreb, 2008.
- [2] www.wikipedia.org/wiki/Polymer#Historical_development, 15. 6. 2010.
- [3] www.stari.gradst.hr/files/katedre/k_14_gm/POLIMERNI%20%20MATERIJALI-%20GMII.DOC, 17. 10. 2010.
- [4] *Tehnička enciklopedija*, svezak 10, Leksikografski zavod M. Krleža, Zagreb, 1986.
- [5] www.tehnologijahrane.com/wp-content/uploads/2008/09/polietilen.JPG, 2. 2. 2010.
- [6] www.hidrosan.hr/polisystem/fortune/polipropilen.jpg, 3. 2. 2010.
- [7] hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:PVC-3D-vdW.png, 3. 2. 2010.
- [8] www.commonswikimedia.org/wiki/File:Polystyrene.png, 17. 11. 2010.
- [9] www.en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate, 4. 4. 2010.
- [10] M. Nadj: *Polimerni materijali: plastomeri, elastoplastomeri, konstrukcija i prerada*, Zagreb, 1991.
- [11] *Polietilen- inovacije in trg*, *Plast Forma* 14(2009)1, 4-7.
- [12] G. Barić: *Europska plastičarska industrija u 2009.*, *Polimeri* 30(2009)2, 97-101, prema: *The European plastics industry*, u *AMI's 2009 European Plastics Industry Report*, Amiplastics, Bristol 2009.
- [13] *BorPure polyethylene caps with excellent organoleptics*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,25277/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/mcat_id,1316-1307/local_lang,2/~BorPure_polyethylene_caps_with_excellent_organoleptics.html, 26. 11. 2010.
- [14] www.borealisgroup.com/pdf/literature/borealis-borouge/brochure/K_IN0103_GB_WC_2007_10_BB.pdf, 12. 5. 2010.
- [15] www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/polyethylene-ldpe-resins.aspx?ln=productsservices, 12. 5. 2010.
- [16] *Polipropilen z izboljšanim tečenjem in produktivnostjo brez zmanjšanja togosti*, *Plast Forma* 14(2009)1, 8-10.
- [17] www.feddem.com/se/426/liebe-auf-den-ersten-griff.html, 12. 5. 2010.
- [18] www.borealisgroup.com/pdf/literature/borealis/product-sheet/HO0019_GB_MOB_2009_03_BB.pdf, 12. 5. 2010.

[19] www.montell.com/portal/site/basell/menuitem.a7a0d746022c94964f7e6acee5548a0c/?VCMChannelID=ee5bc8f4a184e110VgnVCM100000646f3c14____&VCMContentID=ee1a061de794d110VgnVCM100000646f3c14RCRD, 12. 5. 2010.

[20] www.seriplast.fr, 13. 5. 2010.

[21] *Low density extruded PP foam-thermoformed trays for food packaging*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,25339/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/mcat_id,1316/local_lang,2/~Low_density_extruded_PP_foam-thermoformed_trays_for_food_packaging.html, 2. 2. 2011.

[22] *Developments in PVC formulations offer better performance, address environmental issues*, www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1502, 20. 11. 2010.

[23] *Innovations in PVC pipe systems drive their use for over 60 years*, www.plastemart.com/upload/Literature/innovations-in-pvc-pipe-systems-molecular-oriented-impact-modified-pipeline-renovations-duraliner.asp, 4. 3. 2010.

[24] *Latest Technology for manufacturing PVC-O pipes*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,24053/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/local_lang,2/~Latest_Technology_for_manufacturing_PVC-O_pipes.html, 2. 2. 2011.

[25] *E.P.S. thermal insulation with PVC foil lamination no need for glue-PVC foil easy and clean to remove again-for recycling*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,25008/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/local_lang,2/~E.P.S._THERMAL_INSULATION_WITH_PVC_FOIL_LAMINATION_NO_NEED_FOR_GLUE-_PVC_FOIL_EASY_AND_CLEAN_TO_REMOVE_AGAIN-_FOR_RECYCLING.html, 2. 2. 2011.

[26] *Stirenski polimeri*, *Plast Forma* 14(2009)1, 12-14.

[27] www.plasticsportalasia.net/wa/plasticsAP~en_GB/portal/show/common/plasticsportal_news/2008/08_155, 13. 5. 2010.

[28] www.zhongji.com/htm/201041/38.htm, 13. 5. 2010.

[29] *Lightweight and sturdy EuroPallets thanks to SB polymer*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,24411/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/mcat_id,1316-1307/local_lang,2/~Lightweight_and_sturdy_EuroPallets_thanks_to_SB_polymer.html, 26. 11. 2010.

[30] *Poliestri- PET, PBT*, *Plast Forma* 14(2009)1, 27-28.

[31] www.foodbev.com/news/honest-tea-first-for-graham-packagings-lightweight, 15. 5. 2010.

[32] www.thecoca-colacompany.com/citizenship/pdf/SR08_SusPack_26_29.pdf, 15. 5. 2010.

[33] *Poliamidi- mnogo nejasnosti pri izboru*, *Plast Forma* 14(2009)1, 15-20.

- [34] *POM in avtoindustrija*, Plast Forma 14(2009)1, 21-23.
- [35] www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/common/plasticsportal_news/2009/09_176, 15. 5. 2010.
- [36] www.ticona.de/print/inform_e_1108_sensitivenoses_metallic.pdf, 15. 5. 2010.
- [37] *Tretjina PC v diskih*, Plast Forma 14(2009)1, 24-25.
- [38] www.atzonline.com/index.php;do=show/site=a4e/sid=12778222124bf1441fdda15376009335/alloc=3/id=8613, 15. 5. 2010.
- [39] D. K. Platt: *Biodegradable polymers*, Smithers Rapra, Shrewsbury, 2006.
- [40] *Automobile makers work to develop bioplastics towards totally compostable cars*, www.plastemart.com/upload/literature/Automobile-manufacturers-to-develop-bioplastics-towards-totally-compostable-cars.asp, 10. 2. 2010.
- [41] *Biocompatible Shape Memory Polymers in medical applications*, www.plastemart.com/upload/Literature/Biocompatible-Shape-Memory-Polymers-SMP-medical-applications.asp, 10. 2. 2010.
- [42] *Polyurethane foam tires last longer and provide more comfort*, www.plastemart.com/upload/Literature/Polyurethane-foam-tires-last-longer-provide-comfort.asp, 21. 1. 2010.
- [43] *Antioxidant Trends that Enhance Durable Plastic Products*, www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=4249&lr=google&gclid=CKvknPPn66YCFRQv3wod_mSNGw, 21. 2. 2010.
- [44] *Force sensitive polymers to play a vital role in future warning systems*, www.plastemart.com/upload/Literature/Force-sensitive-polymers-in-future-warning-systems.asp, 23. 1. 2010.
- [45] www.fkit.hr/files/nastava/zpiokt/PreradaP/03Ekstruzija.pdf, 14. 12. 2009.
- [46] R. J. Craford: *Plastics engineering III*, Belfast, 1998.
- [47] www.wilmingtonmachinery.com/media/images/structural_plastics/structural_process.jpg, 12.02.2010.
- [48] www.exelcomposites.com/Portals/154/pultrusion.jpg, 19. 1. 2010.
- [49] *Save Costs Using New Processes for Conventional Products*, www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=4185, 15. 2. 2010.
- [50] *Processing Trends : Very Simple, Cheaper and Better*, www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=3246, 15. 2. 2010.

[51] *High speed extrusion equipment results in 10-15 percent energy savings*, www.plastemart.com/upload/Literature/High-speed-extrusion-equipment-saves-energy-cost.asp, 16. 2. 2010.

[52] *Novel Injection Moulding Techniques*, [www.plastemart.com/upload/Literature/Developments-Novel-Injection-Moulding-Techniques-MuCell-Exjection-Twinshot-rotating core-SCORIM-RTC-Dolphin.asp](http://www.plastemart.com/upload/Literature/Developments-Novel-Injection-Moulding-Techniques-MuCell-Exjection-Twinshot-rotating-core-SCORIM-RTC-Dolphin.asp), 16. 2. 2010.

[53] *EnergyMaster Real Time Energy Monitoring reduces consumption by 4 – 8 %*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,24323/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/mcat_id,1330-1165/local_lang,2/~EnergyMaster_Real_Time_Energy_Monitoring_reduces_consumption_by_4-8.html, 26. 11. 2010.

[54] *Precise measurement technology for complex plastic films*, www.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,24991/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/mcat_id,1328-1166/local_lang,2/~Precise_measurement_technology_for_complex_plastic_films.html, 27. 11. 2010.

[55] *EcoDesign Combine the 3 E Ecology, Economy, Environment*, www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=3250, 16. 2. 2010.

[56] G. Barić: *Proizvodnja i preradba polimera u svijetu, Sjevernoj Americi i Europi*, Polimeri 28(2007)3, 183-187., prema: N. N.: *2006 Plastics Business Data and Charts*, PlasticsEurope Deutschland, Juni 2007.

[57] *October 2010 Crude Steel Production*, www.worldsteel.org/?action=newsdetail&id=316, 24. 11. 2010.

[58] G. Barić: *Kretanja na svjetskom tržištu plastike.*, Polimeri 30(2009)1, 38-40, prema Klaus G. Kohlhepp: *Changing world plastics market*, www.industrysourcing.com/china/make_art.asp?id=33638, 25. 11. 2010.

[59] *Plastics - the Facts 2010*, www.plasticseurope.org/documents/document/20101028135906-final_plasticsthefacts_26102010_lr.pdf, 24. 11. 2010.

[60] *The Compelling Facts About Plastics 2009*, www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100225141556-Brochure_UK_FactsFigures_2009_22sept_6_Final-20090930-001-EN-v1.pdf, 28. 12. 2010.

[61] *Europe is expected to see 3-4% decline of polymer growth in 2009*, www.plastemart.com/Plastic-Technicle-Article.asp?LiteratureID=1361, 19. 3. 2010.

[62] G. Barić: *Kretanja na europskom tržištu PVC-a*, Polimeri 30(2009)4, 208-210, prema: *The market for PVC*, u *AMI's 2009 European plastics industry report*, Applied Market Information Ltd., Bristol, 2009., 66-77.

[63] G. Barić: *Proizvodnja, preradba i potrošnja polistirena u Europi*, Polimeri 29(2008)1, 44-48, prema: *The market for general-purpose high-impact polystyrene*, u *AMI's 2007 European plastics industry report*, Amiplastics, Bristol, 2007., 74-82.

[64] G. Barić: *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.* Polimeri 31(2010)2, 86-88.

[65] G. Barić: *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.* Polimeri 31(2010)2, 86-88, prema: *Uvoz po proizvodima carinske tarife 39,i 40 i 8477 i zemljama podrijetla*, Državni zavod za statistiku i Hrvatska gospodarska komora, Zagreb, 2010

[66] G. Barić: *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.* Polimeri 31(2010)2, 86-88, prema: *Podatci Državnog zavoda za statistiku, 1997.- 2009.*

[67] G. Barić: *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.* Polimeri 31(2010)2, 86-88, prema: *Statistički podatci – Djelatnost C22 – proizvodnja proizvoda od gume i plastike*, Državni zavod za statistiku i Hrvatska gospodarska komora, Zagreb, 2010.

[68] G. Barić: *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.* Polimeri 31(2010)2, 86-88, prema: *Proizvodnja kemikalija, kemijskih proizvoda i gumenih i plastičnih proizvoda*, Hrvatska gospodarska komora, Sektor za industriju, 1997. – 2009.